MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH † -GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXIX, ERSTES UND ZWEITES HEFT
MIT 123 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 15. MÄRZ 1941)

WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1941

Mikrochemie

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4;

aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika an

Editors of Mikrochemie, Chemistry Department, New York University, Washington Square, New York, N. Y./USA.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit.

Die Mitarbeiter erhalten von Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Verlag Julius Springer in Wien I

XXIX. Band — Inhaltsverzeichnis — 1. und 2. Heft

Seite

Yanowski, L. K. and **W. A. Hynes.** Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. X. A Comparison of Results Thus Far Obtained 1

Frediani, H. A. and **L. Gamble.** Reagents for Qualitative Inorganic Analysis. I. The Microscopical Detection of Potassium 22

Kocsis, E. A. und **R. Horvai.** Beiträge zur Tüpfelreaktion des Cupri-Ions . 44

Krainick, H. G. Photometrische Mikrobestimmung der Kohlehydrate .. 46

Matthiessen, G. und **H. Hagedorn.** Über das Verhalten einiger 2,4-Dinitrophenylhydrazone im Mikroschmelzpunktbestimmungsapparat nach *Kofler* 55

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER · H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH † -GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

XXIX. BAND

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1941

Digitized by the Internet Archive
in 2024

https://archive.org/details/mikrochimica-acta_1941_29_1-2

Inhaltsverzeichnis.

Erstes und zweites Heft.

(Abgeschlossen am 15. März 1941.)

Seite

Yanowski, L. K. and W. A. Hynes. Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. X. A Comparison of Results Thus Far Obtained 1

Frediani, H. A. and L. Gamble. Reagents for Qualitative Inorganic Analysis. I. The Microscopical Detection of Potassium 22

Kocsis, E. A. und **R. Horvai.** Beiträge zur Tüpfelreaktion des Cupri-Ions . 44

Krainick, H. G. Photometrische Mikrobestimmung der Kohlehydrate .. 46

Matthiessen, G. und **H. Hagedorn.** Über das Verhalten einiger 2,4-Dinitrophenylhydrazone im Mikroschmelzpunktbestimmungsapparat nach *Kofler* 55

Michel, F. Über eine neue spezifische Farbreaktion auf Borsäure 63

Wiesenberger, E. Die mikrochemische Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen 73

Dangl, F. Über das Verhalten von Paraffin beim Erstarren 87

Hecht, Friedrich, Edith Kroupa und **Ivan Thoralf Koss-Rosenqvist.** Beiträge zur Mikro-Mineralanalyse 94

Nadler, Edith. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 100

Buchbesprechungen 134

Drittes und viertes Heft.

(Abgeschlossen am 1. Oktober 1941.)

In Memoriam Friedrich Emich 159

Tschermak-Seysenegg, A. v. Zur Demonstration der Kristallisationsströme 160

Kocsis, E. A. Zur Tüpfelanalyse von Kupfer, Silber und Nickel 166

Martini, A. Eine neue spezifische und sehr empfindliche mikrochemische Reaktion des Coffeins 170

Martini, A. Über einige mikrochemische Erkennungs- und Unterscheidungsreaktionen der Anionen CrO_4'', Cr_2O_7'' und SCN' 173

Seite

Schulek, E. und **P. Rózsa.** Cerimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Chinone, insbesondere des 2-Methyl-1,4-naphthochinons mit Vitamin K-ähnlicher Wirkung. Eine Farbreaktion des 2-Methyl-1,4-naphthochinons 178

Teichmann, Karoline. Histochemische Beobachtungen über das Violaquercitrin an bunten Rassen von *Viola tricolor* 194

Beck, G. Zum Nachweis von Barbitalen und Sulfamiden 206

Dubský, J. V. Die Reaktion der Ferrisalze mit der Isonitroso-thioglykolsäure 213

Mika, J. Zur Mikrotitration der Kieselsäure 219

Yanowski, L. K. and **W. A. Hynes.** Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. XII. 1,6-Dibromotetramminocobaltic Bromide (Praseocobaltammine Bromide) 235

de Almeida, A. G. Über die Wahl der Grundfarbenpfindungen der Dreifarbentheorie 238

Wenger, P. et **Z. Besso.** Sur le microdosage du Cuivre au moyen de l'acide anthranilique 240

Funck, E. Ein neuer Destillationsapparat 247

Funck, E. und **F. Fink.** Über Lebertran und Lebertranemulsion 249

Hurka, W. Über die Titerstellung 252

Hurka, W. und **H. Lieb.** Über die Acetylbestimmung 258

Hynes, W. A., and **L. K. Yanowski,** Studies on the Application of Salts of Complex Cations to Microscopic Detection of Anions. XIII. Triethylenediaminocobaltic Chloride 265

Funck, E. und **F. Fink.** Über Secale cornutum 269

Jurány, H. Beiträge zur mikroanalytischen Kenntnis des Zinks und Cadmiums 273

Alber, H. K. Systematische Untersuchungen auf dem Gebiete der qualitativen organischen Mikroanalyse 294

Nadler, Edith. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 329

Buchbesprechung 352

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions[1]

X. A Comparison of Results Thus Far Obtained[2]

By

L. K. Yanowski and W. A. Hynes

With 83 figures

(*Received December 20, 1939*)

For some time past, the authors have been interested in the application of salts containing complex cations to the qualitative identification of anions, particularly under the microscope. Although many microchemical and microscopic reactions depend on the formation or decomposition of complex salts, relatively few involve the use of complex cations for the detection of anions. The most important of these complex ionic reagents are the cationic luteocobaltic complex used in the identification of pyrophosphates[3, 4, 5] and the anionic nitroprusside for detection of sulfur-containing compounds.[6]

In carrying out semi-micro analysis on mixtures of anions, complex substances, particularly those containing complex cations, suggested themselves as good reagents. A study was then begun of the use of such materials with special emphasis on their application in the microscopic detection of anions. Up to the present, nine compounds have been tested

---

[1] Reported at the 97th Meeting of the American Chemical Society, Baltimore, Md., April 1939.

[2] Acknowledgement is made to the Works Progress Administration for the City of New York for assistance rendered under project No. 465-97- 3-120 in preparing certain of the compounds listed here.

[3] *H. Behrens* and *P. D. C. Kley*, Mikrochemische Analyse. Leipzig 1921.

[4] *E. M. Chamot* and *C. W. Mason*, Handbook of Chemical Microscopy, Vol. II. New York 1931, p. 315.

[5] *W. Geilmann*, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe. Leipzig 1934, Table 27, 1 and 2.

[6] *C. Reichard*, Z. analyt. Chem. **43**, 222 (1904).

as reagents. The results of their reactions with some 80 anions are summarized in Table I. Resemblances of reaction products obtained with the same reagent are as follows: In the luteo series, cobaltinitrite resembles fluosilicate; sulfate resembles bisulfite, thiosulfate, persulfate, and sulfosalicylate; tellurite resembles pyrophosphate; and iodide resembles metavanadate. In the flavo series selenate resembles bisulfate, and in the isoxantho series perchlorate resembles the reagent itself.

Table I. Types and Numbers of Tests Obtained

Reagents	Positive	Non-Characteristic	Turbidities	Negative	Total
Luteocobaltammine Chloride $[Co(NH_3)_6]Cl_3$	26	6	13	35	80
Purpureocobaltammine Chloride $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	7	10	19	46	82
Xanthocobaltammine Chloride $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$	7	17	16	42	82
Isoxanthocobaltammine Chloride $[Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2$	6	8	23	45	82
Roseocobaltammine Chloride $[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$	7	14	15	46	82
1,2-Carbonatocobaltammine Nitrate $[Co(NH_3)_4(CO_3)]NO_3$	2	—	46	34	82
1,2-Chloroaquotetramminocobaltic Chloride $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$	2	4	23	53	82
1,2-Flavocobaltammine Nitrate $[Co(NH_3)_4(ONO)_2]NO_3$	11	8	17	43	79
1,6-Croceocobaltammine Chloride $[Co(NH_3)_4(ONO)_2]Cl$	6	19	24	30	79

With all but one reagent, the reactions were carried out on the slide by adding one drop of the reagent solution to one drop of the test solution. The reaction time was limited to a period of 10 minutes. For this reason some of the reagents listed as not forming crystalline reaction products with certain test substances may yet be found to do so at higher concentration or in lengthier reaction time. Solutions of the purpureo and isoxantho salts, because of the instability of these compounds in solution, were freshly prepared at relatively short intervals. The technique of *Chamot* and *Mason*, involving addition of a small particle of the solid reagent to a drop of the solution to be tested, was employed in the case of the roseo compound, the chloride of which exists in solution in equilibrium with the corresponding purpureo compound.

The various reagents were obtained as follows. The luteo,[1] croceo,[2] and flavo[3] complexes were made in accordance with directions in *Biltz, Hall* and *Blanchard*'s text. The purpureo salt was prepared as described

[1] *H. Biltz, W. Hall* and *A. Blanchard*, Laboratory Methods of Inorganic Chemistry, 2nd Ed. New York 1928, p. 175.

[2] Ibid. p. 180.

[3] Ibid. p. 179.

elsewhere.[1] The preparation of the chloroaquo compound is described in the paper dealing with the application of this substance.[2] The roseo complex was bought on the open market. The xantho,[3] isoxantho,[4] and carbonato[5] complexes were made by modifications of the original methods proposed by *Jörgensen*.

The reagent substances were employed as saturated aqueous solutions except in the case of the roseo salt which was used dry. In most cases the saturated aqueous solution was approximately 0,1 M. The solution of the purpureo salt, however, was of approximately 0,006 M concentration, which may account for the relatively few reaction products obtained with it. When allowed to crystallize spontaneously on the slide from these solutions the reagents gave rise to the following crystal forms:

Fig. 1. Luteo. 60 × Fig. 2. Purpureo. 100 × Fig. 3. Xantho. 90 × Fig. 4. Isoxantho. 100 ×

Fig. 5. Roseo. 100 × Fig. 6. Chloroaquo. 100 × Fig. 7. Flavo. 60 × Fig. 8. Croceo. 100 ×

Fig. 9. Carbonato. 12 ×

[1] *W. Hynes, L. K. Yanowski* and *M. Schiller*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 3053 (1938). — *H. Willard* and *D. Hall*, ibid. **44**, 2219 (1922).
[2] *L. K. Yanowski* and *W. Hynes*, Mikrochem. **27**, 161 (1939).
[3] *S. M. Jörgensen*, Z. anorg. allg. Chem. **17**, 468 (1898).
[4] Ibid. **5**, 168 (1894).
[5] Ibid. **2**, 281 (1892).

After careful consideration it was decided to list the reacting anions in the order of the numerical amount of reaction products obtained. In those cases in which several anions gave rise to the same number of reaction products, the individual reacting anions are listed alphabetically. The *limit of identification*, (L. I.), is always expressed in terms of the anion determined.

Chromate Ion: The chromate ion was derived from the sodium or potassium salts, the latter was used chiefly for purposes of comparison with the corresponding dichromate. A solution containing approximately 1% of chromate ion, obtained on dissolving 16 mg. of K_2CrO_4/ml., served as the starting material, and was diluted to give the other concentrations mentioned below. The luteo compound reacted almost immediately with this solution and formed rapidly growing bright golden-yellow needles with blunt chisel- or prism-shaped ends. These frequently attain a length of over 1 cm. With the croceo complex, tree-shaped and fern-like masses were produced with the 1% chromate solution. Dilution to 0,05% also led to the formation of stars and rosettes within 7 minutes. The L. I. with this reagent was 10 γ. The flavo complex reacted to form fir-like branchings at right angles to each other with 1% solutions. At a dilution of 0,01%, 7 minutes were necessary for precipitation. The L. I. with this reagent was 2 γ. The purpureo complex reacted to form small square platelets in 5 minutes. These tended to clump together, and at a concentration of 0,1% they were very few. In addition, at the latter concentration, the precipitate was noticeable only after 12 minutes. The L. I. with this reagent was 20 γ. The xantho complex gave rise to clumps of frost-like crystals with a 1% solution. Very few such crystals appeared after 7 minutes at a dilution of 0,01%. The L. I. was 2 γ. The isoxantho

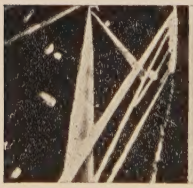


Fig. 10. Luteo. 20×

Fig. 11. Purpureo. 100×

Fig. 12. Xantho. 100×

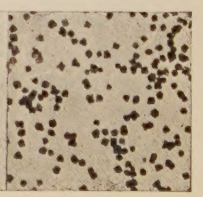


Fig. 13. Isoxantho. 100×

Fig. 14. Flavo. 20×

Fig. 15. Crocco. 20×

compound formed small prisms immediately with the 1% solution, but, at a dilution of 0,01%, 5 minutes were required for crystal formation. The L. I. in this case was 2 γ.

Dithionate Ion: A solution containing 1% of anion (15,1 mg. of $Na_2S_2O_6 \cdot 2\,H_2O$/ml.), was the test substance in this case. A reaction product consisting of large twinned prisms appeared in 25 seconds at this concentration when the test solution was treated with the luteo chloride. Distinctive crystals were not obtained at lower concentrations. The xantho complex reacted to form long needles in 7 minutes. The isoxantho compound appeared as short heavy needles in 8 minutes. In both cases the needles started at the edge of the mixture drop. With the flavo nitrate, fern-like clusters also appeared at the edge of the reaction drop in 8 minutes. In all these cases the L. I. was 0,2 mg. The roseo complex reacted to furnish rectangular tablets immediately. In all cases the reaction products were characteristic, although the crystals formed with the luteo reagent were the most specific.

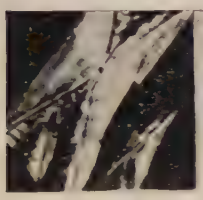


Fig. 16. Luteo. 20×

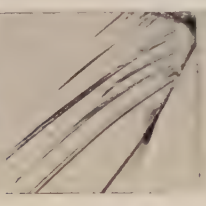


Fig. 17. Xantho. 12×

Fig. 18. Isoxantho. 100×

Fig. 19. Roseo 100×

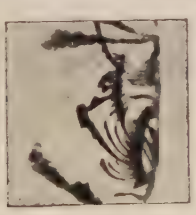


Fig. 20. Flavo. 20×

Oxalate Ion: The test solution used here contained 1% of anion (15,2 mg. of $Na_2C_2O_4$/ml.). At the original concentration, twinned prisms formed immediately with the croceo, and at a concentration of 0,1% these formed in 8 minutes. The L. I. was 20 γ. With the purpureo salt, fern-like clusters appeared at the edge of the drop with the original concentration of test substance, the L. I. being 0,2 mg. The xantho salt reacted immediately with the 1% test solution to form elongated twinned prisms. These formed after 8 minutes with a 0,2% solution. The L. I. was 40 γ. With the isoxantho chloride a solution containing 1% of the anion formed characteristic clumps of square-ended rods within 2 minutes,

the time of appearance increasing to 7 minutes when the test solution was diluted to 0,1% of anion. The L. I. was 20 γ. When the roseo chloride was employed clumps of small needles formed immediately.

Fig. 21. Purpureo. 100× Fig. 22. Xantho. 40× Fig. 23. Isoxantho. 60× Fig. 24. Roseo. 100×

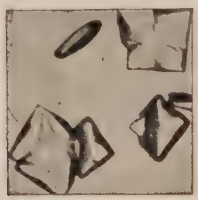


Fig. 25. Croceo. 100×

Bifluoride Ion: In all cases a solution containing 1% of the anion, 200 mg. of KHF_2/ml., served as the test substance, dilutions being made as needed. With the luteo, thick rods with chisel-shaped ends appeared in 8 minutes; the L. I. was 0,2 mg. The croceo formed hexagonal platelets immediately, but at a concentration of 0,2% of anion, oblong plates first formed which became elongated hexagons after 15 minutes. The L. I. with this compound was 40 γ. The xantho complex reacted to form long needles in 7 minutes, the L. I. thus being 0,2 mg. The carbonato complex likewise reacted in 7 minutes to furnish thin flat platelets. The L. I. for this reagent was likewise 0,2 mg.

Fig. 26. Luteo. 100× Fig. 27. Xantho. 100× Fig. 28. Croseo. 100× Fig. 29. Carbonato. 440×

Fluosilicate Ion: A saturated solution of the test substance, approximately 0,5% in Na_2SiF_6, was employed as the source of anion. With the

luteo reagent, this solution reacted in 2 minutes to form very small fine needles. Further dilution to 0,025% gave crystal formation in 15 minutes. L. I., 5 γ. The flavo nitrate furnished clusters of rods in 6 minutes. These were obtained more slowly after further dilution, the L. I. being 20 γ. With the purpureo chloride, reaction occurred with the formation of short, square-ended rods in 2 minutes. The results were somewhat unsatisfactory at lower concentrations. The saturated solution of the test substance formed small prismatic tablets in 7 minutes on reaction with the roseo chloride.

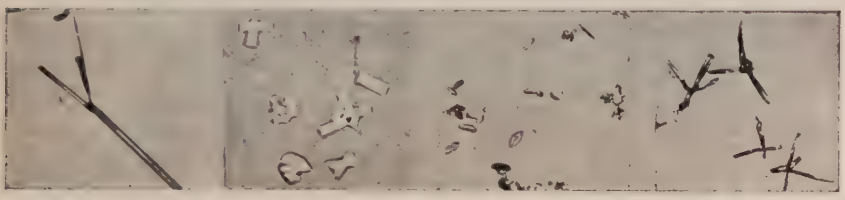


Fig. 30. Luteo. 20 × Fig. 31. Purpureo. 100 × Fig. 32. Roseo. 100 × Fig. 33. Flavo. 20 ×

Sulfosalicylate Ion: The source of the anion was a 1% solution of free sulfosalicylic acid, 1,2,5-$C_6H_3(COOH)(OH)(SO_3H)$. With this test substance, the luteo reagent formed osazone-like clusters in one minute, which could be duplicated in 20 minutes with a 0,1% solution. The L. I. was 20 γ in this case. The flavo nitrate formed bushy, square-ended rods at the edge of the drop in 4 minutes. With a 0,5% solution this formation occurred in 8 minutes. L. I., 0,1 mg. The purpureo chloride reacted in 5 minutes to form strawlike rods. L. I., 0,2 mg. With the roseo chloride, reaction took place immediately with the production of long, rapidly growing needles.

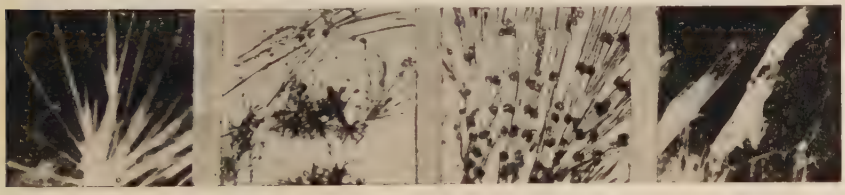


Fig. 34. Luteo. 20 × Fig. 35. Purpureo. 100 × Fig. 36. Roseo. 100 × Fig. 37. Flavo. 100 ×

Dichromate Ion: A solution containing approximately 1% of the anion (13,6 mg. of $K_2Cr_2O_7$/ml.), served as test substance. With the luteo chloride, small, twinned, tree-like, branched prisms, arising from a common focus, formed immediately. The croceo chloride formed rosettes in 16 minutes. Gas evolution at the edge of the drop accompanied this

reaction. L. I., 0,2 mg. The flavo nitrate furnished pyramids in 2 minutes. On dilution to 0,01%, these crystals were very small. L. I., 2 γ.

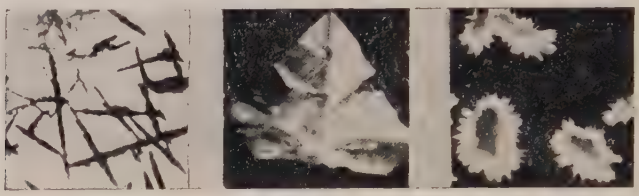


Fig. 38. Luteo. 100× Fig. 39. Flavo. 20× Fig. 40. Croceo. 20×

Ferricyanide Ion: The test substance used here contained approximately 0,5% of anion [6,75 mg. of $K_3Fe(CN)_6$/ml.]. Fine needles formed immediately when this was treated with the luteo chloride. These formed within 5 minutes at a dilution of 0,01% of anion. The L. I. was 2 γ. The purpureo chloride formed chisel-ended rods in 6 minutes with the 0,5% solution. L. I., 0,1 mg. With the roseo chloride, short rods appeared immediately.

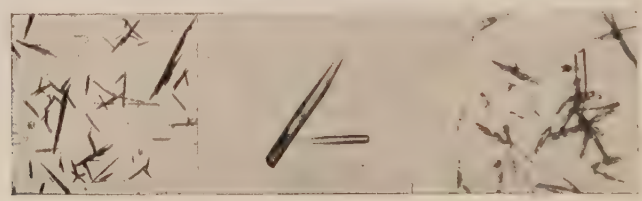


Fig. 41. Luteo. 20× Fig. 42. Purpureo. 100× Fig. 43. Roseo. 100×

Phosphomolybdate Ion: The solution used as the source of anion in this case contained 10,4 mg. of $Na_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$/ml., approximating 1% of anion. With this concentration the luteo chloride gave an immediate muddy precipitate which seemed to be crystalline. Dendrites mixed with single fine needles appeared almost immediately at a dilution of 0,1%. Further dilutions gave unsatisfactory results. L. I., 20 γ. The xantho chloride formed dendritic masses immediately with a 1% test solution, while with a concentration of 0,1% individual crystals appeared in 6 minutes. L. I., 20 γ. The roseo chloride formed small pointed rods immediately with the 1% test solution.

Fig. 44. Luteo. 100× Fig. 45. Xantho. 440× Fig. 46. Roseo. 440×

Thiosulfate Ion: A solution containing 1% of anion (22 mg. of $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$/ml.) served as the test substance. With this concentration of test substance, the luteo reagent formed long transparent rods in 3 minutes. These formed in 5 minutes at a dilution of 0,2%. L. I., 40 γ. The xantho chloride with the 1% test solution reacted to form feathery needles in 6 minutes. L. I., 0,2 mg. The isoxantho chloride also formed slowly growing bush-like masses of needles in 7 minutes, the L. I. being the same as in the foregoing case.

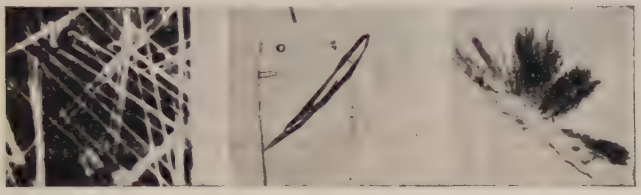


Fig. 47. Luteo. 12× Fig. 48. Xantho. 90× Fig. 49. Isoxantho. 100×

Tartrate Ion: A 1% solution of the free acid served as the source of the tartrate ion. At this concentration the luteo chloride furnished tree-like branched masses in 1,5 minutes; they were characteristic in 9 minutes. The L. I. was 0,2 mg. A concentration of 10 mg. of anion (15,6 mg. of $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2\ H_2O$/ml.) gave similar structures in 9 minutes, the L. I. being the same. The xantho chloride with 1% test solution gave an immediate formation of oblong prisms. Formation of these crystals required 4 minutes at a dilution of 0,1%. L. I., 20 γ.

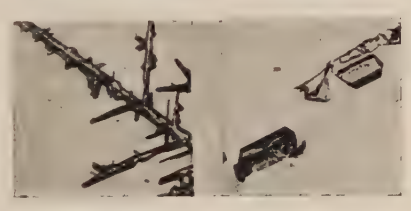


Fig. 50. Luteo. 100× . Fig. 51. Xantho, 100×

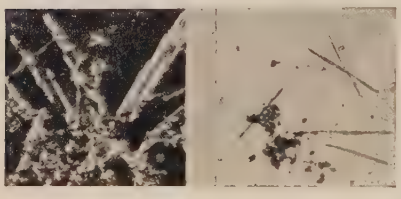
Bisulfate Ion: The source of anion was a solution containing 14 mg. of $KHSO_4$/ml., equivalent to approximately 1% of anion. This solution on reaction with the flavo nitrate immediately precipitated twinned prisms. On dilution to 0,1% the time of precipitation was increased to 5 minutes, the L. I. being 20 γ. In the case of reaction with the luteo reagent the procedure was modified by placing 1 drop of alcohol between separate drops of the reagent and test solution. The three drops were fused by means of a cover slip. This offers a means of differentiation between sulfate and bisulfate ions, as the latter will not react without alcohol.

Fig. 52. Luteo. 100× Fig. 53. Flavo. 100×

Bisulfite Ion: A solution containing 22,2 mg. of $NaHSO_3$/ml., approximating 1% of anion, was the bisulfite ion source. With this solution the luteo chloride formed long needles in 2 minutes, the time of formation being increased to 20 minutes on dilution to 0,1%. L. I., 20 γ. The flavo nitrate formed feathery masses in 7 minutes when reacting with the 1% solution, the L. I. being 0,2 mg. It should be borne in mind that the bisulfite solution must be freshly prepared in carrying out these tests owing to oxidation to bisulfate. In fact, the course of such oxidation may be followed on the slide by means of this reagent.

Fig. 54. Luteo. 20× Fig. 55. Flavo. 60×

Ferrocyanide Ion: A solution approximating 0,2% of anion (4 mg. of $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$/ml.) gave immediate formation of dendritic masses with the luteo chloride, the L. I. being 0,74 γ. The roseo chloride formed long fine needles immediately on introduction into the test solution.



Orthovanadate Ion: A 1% solution of the anion (16 mg. of Na_3VO_4/ml.) served as the source of anion. The reaction of the luteo chloride with this test solution gave an immediate heavy crystalline turbidity. On dilution to 0,01%, however, the turbidity occurred in 2 minutes and definite crystals consisting of needles and hexagonal plates appeared in 4 minutes. Lower dilution gave unsatisfactory results. L. I., 3 γ. The croceo chloride reacted with the 1% test solution to form small cigar-shaped bodies in 8 minutes. L. I., 0,2 mg.

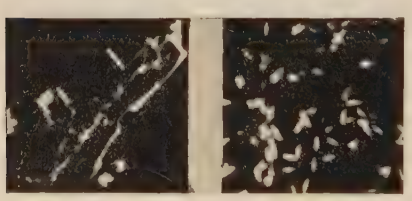


Fig. 58. Luteo. 100× Fig. 59. Croceo. 100×

Persulfate Ion: A solution containing 2% of anion [23,6 mg. of $(NH_4)_2S_2O_8$/ml.] was used for the tests. With the luteo reagent long needles which formed slowly were obtained. L. I., 0,4 mg. The flavo nitrate reacted with 1% solution to furnish long blades, twinning to form pairs and crosses in 9 minutes. L. I., 0,2 mg.

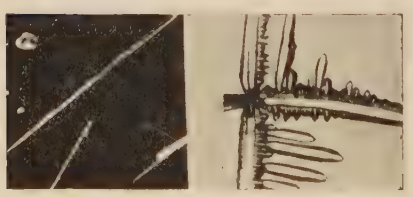


Fig. 60. Luteo. 100× Fig. 61. Flavo. 12×

Pyrophosphate Ion: The test solution contained 27,1 mg. of $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$/ml., approximating 1% of anion. This concentration was found to be too high to obtain characteristic results with the luteo chloride, a concentration of 0,05% giving optimum formation of hexagonal platelets. Further increase in the dilution was unsatisfactory. L. I., 10 γ. The chloroaquo chloride reacted immediately with the 1% test solution to form globules which finally crystallized to furnish spruce-like masses. L. I., 0,2 mg.

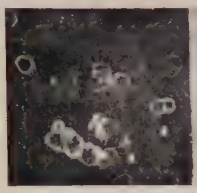


Fig. 62. Luteo. 100 ×

Fig. 63. Chloroaquo 100 ×

Bromate Ion: A 1% solution of the anion (13,1 mg. of $KBrO_3$/ml.) reacted with the purpureo chloride to form bushy clusters of pointed rods after 8 minutes. With $NaBrO_3$ (12 mg. $NaBrO_3$/ml.), the same formations occur, but after a longer time interval. The $NaBrO_3$ solution also reacted to form needles at the edge of the drop in 10 minutes with the carbonato complex. The L. I. was 0,2 mg. in both cases.

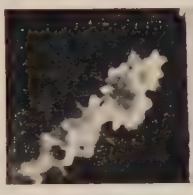


Fig. 64. Purpureo. 100 ×

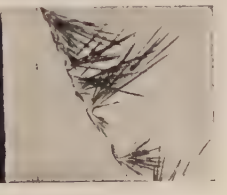


Fig. 65. Carbonato. 100 ×

Carbonate Ion: A 1% solution of the anion (17,7 mg. of Na_2CO_3/ml.) gave with the flavo nitrate long needles which first appeared in 8 minutes. L. I., 2 mg.

Fig. 66. Flavo. 12 ×

Cobaltinitrite Ion: An approximately 0,1% solution of the anion [1,2 mg. of $Na_3Co(NO_2)_6$/ml.] gave with the luteo chloride an immediate precipitation, but the crystals formed slowly. Well formed crystals were obtained after 10 minutes. L. I., 20 γ.

Fig. 67. Luteo. 90 ×

Iodate Ion: With a 1% solution of the anion (11,3 mg. of $NaIO_3$/ml.), fine needles appeared within 4 minutes when the luteo chloride was employed as the reagent. These needles clumped together to grow from the center toward the edge of the drop. A solution containing 0,5% of anion gave the test in 3 minutes. L. I., 0,1 mg.

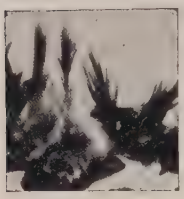


Fig. 68. Luteo. 100×

Iodide Ion: The mixed drops were allowed to evaporate almost to dryness. Even with a 1% solution of the anion (11,8 mg. of NaI/ml.), crystals of definite shape were obtained with the luteo chloride only after one hour.

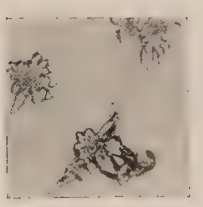


Fig. 69. Luteo. 100×

Metavanadate Ion: With a 0,2% solution of the anion (12,3 mg. of $NaVO_3$/ml.), there was an immediate precipitation of a muddy mass which crystallized with relative slowness when the luteo chloride was used. This crystallization took place within the time limit set. L. I., 8 γ.

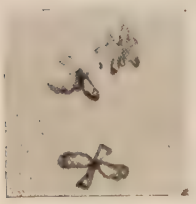


Fig. 70. Luteo. 440×

Nitroprusside Ion: Even with 1% solution of the anion (13,8 mg. of $Na_2[FeNO(CN)_5]\cdot 2\,H_2O$/ml.) the first crystals to appear at the edge of the evaporating drop were those of the reagent luteo chloride. Finally, when nearly dry, crystals of the reaction product appeared at the center of the drop.

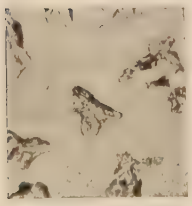


Fig. 71. Luteo. 100×

Secondary Orthophosphate Ion: An approximately 1% solution of the anion (12,8 mg. of Na_2HPO_4/ml.) formed pyramidal masses immediately

with the chloroaquo chloride. A 0,3% solution also gave immediate precipitation but lower concentrations gave no precipitate at the expiration of the ten minute time limit. L. I., 67 γ.

Fig. 72. Chloroaquo. 440 ×

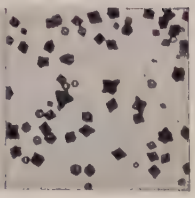


Fig. 73. Chloroaquo. 100 ×

Perchlorate Ion: A solution containing 1% of the anion (14 mg. of $KClO_4$/ml.) reacted with isoxantho chloride in 2 minutes to form bodies as shown in the accompanying photograph. Results were unsatisfactory at greater dilutions. L. I., 0,2 mg.

Fig. 74. Isoxantho. 100 ×

Permanganate Ion: Drops of the reagent luteo chloride and of an approximately 1% solution of the anion (13,3 mg. of $KMnO_4$/ml.) were mixed, spread by means of a glass needle, and then covered with a cover slip. Large hexagonal plates developed immediately. L. I., 0,2 mg.

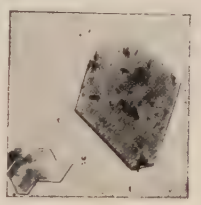


Fig. 75. Luteo. 100 ×

Phosphotungstate Ion: An approximately 0,1% solution of the anion [9,4 mg. $Na_2H_3P(W_2O_7)_6$/ml.], when reacted with the luteo chloride slowly produced a turbidity, giving dendritic forms which somewhat resembled the crystals of pure sodium tungstate. With higher concentrations of the anion, a muddy mass of globules was immediately precipitated, but crystallization did not occur before complete evaporation of the test drop. L. I., 20 γ.

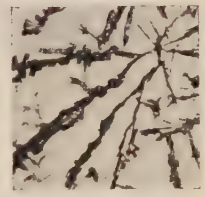


Fig. 76. Luteo. 20 ×

Pyroantimonate Ion: A solution containing 0,1% of anion (1,2 mg. of $K_2H_2Sb_2O_7$/ml.) immediately furnished small, round, biscuit-shaped bodies with the isoxantho chloride. At lower dilutions results were unsatisfactory. L. I., 20 γ.

Fig. 77. Isoxantho. 100 ×

Selenate Ion: A 1% solution of the anion (13,2 mg. of Na_2SeO_4/ml.) on reaction with flavo nitrate formed twinned prisms in 3 minutes which became characteristic in 7 minutes. L. I., 0,2 mg.

Fig. 78. Flavo. 60×

Silicotungstate Ion: A 1% solution of $H_2SiO_3 \cdot 12\,WO_3$, reacting with flavo nitrate, immediately gave rise to clusters of fine square-ended needles. A cover slip is necessary in examining these crystals. On dilution to 0,5% of the acid, smaller and less numerous clusters appeared, while at a concentration of 0,1% only isolated spines were obtained after 9 minutes. L. I., 20 γ.

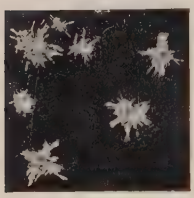


Fig. 79. Flavo. 100×

Sulfate Ion: With a 1% solution of the anion (18,1 mg. of K_2SO_4/ml.), crystals separated after 5 minutes on reaction with the luteo chloride. A solution containing 0,5% of $SO_4^=$ gave a crystallization in 7 minutes. L. I., 0,1 mg.

Fig. 80. Luteo. 100×

Sulfite Ion: A 1% solution of the anion (15,75 mg. of Na_2SO_3/ml.) when reacting with croceo chloride formed cubes and oblongs in 5 minutes; prisms formed in 8 minutes. L. I., 0,2 mg.

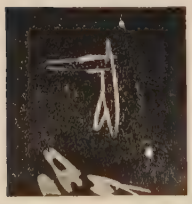


Fig. 81. Croceo. 60×

Tellurite Ion: A saturated solution of sodium tellurite, containing approximately 0,8% of the anion (6,3 mg. of Na_2TeO_3/ml.), reacted with luteo chloride and gave an immediate crystallization of heavy hexagonal plates. L. I., 30 γ. A 0,15% solution of anion produced a crystallization in 11 minutes.

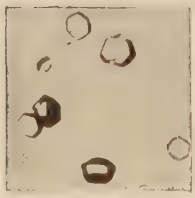


Fig. 82. Luteo. 100×

Xanthate Ion: An approximately 1% solution of the anion [17,4 mg. of $KS(SC)OC_2H_5$/ml.] reacted with the purpureo chloride and formed spears at the edge of the drop in 6 minutes. L. I., 0,2 mg.

Fig. 83. Purpureo. 60 ×

Summary

Table II sums up the products obtained from the various test substances on interaction with the individual complex cations. The substances are arranged according to the periodic table, and, when several anions derived from the same element have been studied, these anions are listed alphabetically. In cases of polybasic acids, the acid salt precedes the neutral salt. Characteristically shaped crystalline products are represented by +, turbidities by *T*, and non-characteristic precipitates by *NC*.

It will be noted that in some cases no reaction products were obtainable. This is especially true with many of the organic acids as well as their salts. With some of the organic acids, this is probably due to the extreme dilution of their saturated aqueous solutions.

For ease of application and rapidity of detection, taking the ions in the order in which they appear in the table, we make the following recommendations: The luteo chloride is applicable for differentiation of ferri- and ferrocyanides, the reactions of ferricyanide ion also being very characteristic with the purpureo and roseo chlorides. Hence, these two latter reagents may also be used for detection of this anion.

Of the free organic acids tried, only sulfosalicylic and tartaric reacted at all. These may be readily distinguished from each other by the luteo chloride, the long needles being very characteristic of most sulfur containing compounds. The reaction products obtained from sulfosalicylic acid and either purpureo or roseo chlorides are also very characteristic, and may well be used to differentiate this substance from the other organic anions mentioned. The crystals formed by alkali metal oxalates with the croceo, xantho and roseo complex reagents are characteristic enough to serve as a means of differentiating the oxalate ion from other organic anions, particularly citrates and tartrates.

Fluosilicates and silicotungstates may be readily differentiated by the flavo nitrate, both because of size and aggregation pattern of the needles obtained. The clumps of needles formed by silicotungstic acid are especially characteristic of this substance.

The roseo and xantho salts give almost the same type of precipitate with salts of phosphomolybdic acid. These will serve to distinguish salts of this acid from corresponding salts of phosphotungstic acid. In the

Table II. Systematic List of Tests

Periodic Group	Ions	Luteo $[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Purpureo $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Xantho $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$	Isoxantho $[Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2$	Roseo $[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$	Chloroaquo (1,2) $[Co(NH_3)_4(H_2O)(Cl)]Cl_2$	Flavo (1,2) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$	Croceo (1,6) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$	Carbonato $[Co(NH_3)_4(CO_3)]NO_3$
III	Metaborate $Na_2B_2O_4 \cdot 4\,H_2O$.								*NC*	
	Orthoborate H_3BO_3								*NC*	
	Tetraborate $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$	*NC*				*NC*	*T*		*T*	*T*
IV	Acetate $NaC_2H_3O_2 \cdot 3\,H_2O$ ..			*NC*						
	Benzoate C_6H_5COOH		*T*							
	C_6H_5COONa				*T*	*NC*				
	Borotartrate $KNaC_4H_4O_6(BOH)$	*NC*		*NC*						*T*
	Carbonate $NaHCO_3$	*NC*	*NC*	*T*					*NC*	
	Na_2CO_3		*NC*					+	*NC*	
	Citrate $H_3C_6H_5O_7$									*T*
	$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5\,1/2\,H_2O$									
	Ferricyanide $K_3[Fe(CN)_6]$ ..	+	+			+	*T*	*T*	*T*	*T*
	Ferrocyanide $K_4[Fe(CN)_6]$..	+	*T*	*T*	*T*	+	*T*	*T*	*T*	*T*
	Formate $HCOOH$									
	$HCOONa$									
	Malate $H_2C_4H_4O_5$									
	Malonate $H_2C_3H_2O_4$								*NC*	
	Naphthionate $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$				*NC*	*NC*				
	Nitroprusside $Na_2[Fe(NO)(CN)_5] \cdot 2\,H_2O$.	+	*T*	*NC*					*NC*	*T*
	Oxalate $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$									*T*
	$Na_2C_2O_4$		+	+	+	+	*T*	*NC*	+	
	Salicylate $C_6H_4(OH)(COOH)$								*NC*	
	$C_6H_4(OH)(COONa)$									
	Sulfosalicylate $C_6H_3(OH)(COOH)(SO_3H)$.	+	+	*NC*		+		+		*T*
	Succinate $H_2C_4H_4O_4$							*NC*	*NC*	
	$Na_2C_4H_4O_4 \cdot 6\,H_2O$	*T*							*T*	
	Sulfanilate $C_6H_4(NH_2)(SO_3H) \cdot H_2O$ ..									*T*
	Tartrate $H_2C_4H_4O_6$	+		+		*NC*			*T*	*T*
	$NaHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$...	*NC*							*T*	*T*
	$Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2\,H_2O$ ..	+			*T*					*T*
	Thiocyanate $KSCN$								*NC*	
	Urate $C_5H_4O_3N_4$									*T*
	Xanthate $C_2H_5O(CS)SK$ ...		+	*NC*	*NC*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*
	Dipicrylamine $[C_6H_2(NO_2)_3]_2NH$		*T*	*T*	*T*	*T*	*T*			*T*

Periodic Group	Ions	Luteo $[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Purpureo $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Xantho $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$	Isoxantho $[Co(NH_3)_4(ONO)]Cl_2$	Roseo $[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$	Chloroaquo (1,2) $[Co(NH_3)_4(H_2O)(Cl)]Cl_2$	Flavo (1,2) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$	Croceo (1,6) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$	Carbonato $[Co(NH_3)_4(CO_3)]NO_3$
IV	Fluosilicate Na_2SiF_6	+	+	*NC*	*NC*	+		+		
	Metasilicate Na_2SiO_3	*T*	*T*	*T*	*T*	*NC*			*T*	*T*
	Silicotungstate $H_2SiO_3 \cdot 12\,WO_3$	*T*	*NC*	*NC*	*T*	*T*	*NC*	+	*T*	*T*
V	Azide NaN_3		*NC*							
	Nitrate $NaNO_3$			*NC*	*NC*				*NC*	
	Nitrite $NaNO_2$						*NC*			
	Cobaltinitrite $Na_3[Co(NO_2)_6]$	+	*T*	*NC*		*NC*				*T*
	Hypophosphite $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$							*T*		*T*
	Metaphosphate $Na_4P_4O_{12}$	*NC*	*NC*	*T*	*T*	*T*	*T*	*NC*	*T*	*T*
	Orthophosphate (secy.) Na_2HPO_4			*NC*			+		*T*	*T*
	Phosphomolybdate $H_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*
	$Na_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	+	*T*	+	*T*	+	*T*	*T*	*T*	*T*
	Phosphotungstate $H_3PO_4 \cdot 12\,WO_3$	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*
	$Na_2H_5P(W_2O_7)_6$	+	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*
	Pyrophosphate $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$	+	*T*	*NC*	*T*		+		*NC*	*T*
	Orthoarsenate $Na_3AsO_4 \cdot 12\,H_2O$							*T*	*NC*	*T*
	Orthoarsenite Na_3AsO_3		*T*		*T*			*T*	*T*	*T*
	Pyroantimonate $K_2H_2Sb_2O_7$	*T*		*T*	+	*T*		*T*	*T*	
	Metavanadate $NaVO_3$	+	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*
	Orthovanadate Na_3VO_4	+	*T*	*NC*	*T*	*NC*	*T*		+	*T*
VI	Dithionate $Na_2S_2O_6 \cdot 2\,H_2O$	+		+	+	+		+	*NC*	
	Persulfate $(NH_4)_2S_2O_8$	+		*NC*		*NC*		+	*NC*	*T*
	Sulfate $KHSO_4$	+						+		
	K_2SO_4	+			*NC*			*NC*		
	Sulfite $NaHSO_3$	+					*T*	+	*NC*	*T*
	Na_2SO_3	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*NC*	+	*T*
	Thiosulfate $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$	+		+	+	*NC*		*NC*	*NC*	*T*
	Selenate Na_2SeO_4	*T*						+	*T*	
	Selenite Na_2SeO_3								*T*	*T*
	Tellurate Na_2TeO_4	*T*	*T*	*T*	*NC*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*
	Tellurite Na_2TeO_3	+	*NC*	*NC*	*T*		*T*	*T*	*T*	*T*

Periodic Group	Ions	Luteo $[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Purpureo $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Xantho $[Co(NH_3)_4(NO_2)]Cl_2$	Isoxantho $[Co(NH_3)_4(ONO)]Cl_2$	Roseo $[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$	Chloraquo (1,2) $[Co(NH_3)_4(H_2O)(Cl)]Cl_2$	Flavo (1,2) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$	Croceo (1,6) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$	Carbonato $[Co(NH_3)_4(CO_3)]NO_3$
VI	Chromate K_2CrO_4	+	+	+	+	*NC*	*T*	+	+	*T*
	Dichromate $K_2Cr_2O_7$	+			*T*		*NC*	+	+	*T*
	Molybdate $(NH_4)_2MoO_4$	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	
	$Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$		*T*	*NC*		*NC*	*T*			*T*
	Paratungstate $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6\,H_2O$	*T*	*T*	*NC*	*T*	*T*	*T*			*T*
	Tungstate $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$		*NC*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*	*T*
VII	Bifluoride KHF_2	+		+	*T*	*NC*		*NC*	+	+
	Fluoride NaF	*T*								
	Chlorate $KClO_3$							*T*		
	Chloride NH_4Cl									
	Perchlorate $KClO_4$				+					
	Bromate $KBrO_3$		+			*NC*				
	$NaBrO_3$									+
	Bromide NaBr								*NC*	
	Biniodate $KH(IO_3)_2$	*NC*	*NC*	*T*	*NC*	*T*	*NC*			*T*
	Iodate $NaIO_3$	+	*NC*			*NC*	*T*		*NC*	*T*
	Iodide NaI	+	*NC*	*NC*	*NC*			*NC*	*NC*	*T*
	Permanganate $KMnO_4$	+		*T*	*T*					*T*

latter case, only turbidities of spherular masses were obtainable. The chloroaquo complex may be recommended particularly for the detection of secondary phosphate.[1] The luteo salt has already been recommended for microscopic detection of pyrophosphates,[2] but care must be taken not to mistake the hexagonal platelets formed by this anion for those obtainable with tellurites. The size and degree of transparency will serve to differentiate these substances.

Microscopically no distinction can be made between arsenates and arsenites by the complexes thus far studied. By means of color reactions on heating in alkaline medium, however, it is possible to distinguish

[1] *L. K. Yanowski* and *W. A. Hynes*, Mikrochem. **27**, 161 (1939).

[2] *H. Behrens* and *P. D. C. Kley*, Mikrochemische Analyse. Leipzig 1921. — *E. M. Chamot* and *C. W. Mason*, Handbook of Chemical Microscopy, Vol. II. New York 1931. — *W. Geilmann*, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe. Leipzig 1934.

between these two anions by using the luteo chloride. The reaction product formed by pyroantimonate with the isoxantho complex may be recommended for microscopic detection of this anion. The reaction with the croceo chloride will serve to distinguish ortho- from metavanadate.

Nearly all sulfur containing anions react with the luteo chloride, and, in most cases, needles or flat rods are formed as a result of the reaction. However, in terms of the reaction products formed, bisulfites are readily distinguishable from bisulfates after treating with the flavo nitrate, and sulfates and sulfites are distinguished by the reaction with the luteo chloride. For purposes of detection of other sulfur acids, the following reactions may be recommended: for dithionates reaction with the luteo, flavo, xantho and roseo complexes, and for thiosulfates the reaction with the luteo chloride. The reaction of the selenate with flavo nitrate may be used to differentiate this substance from selenites. In like manner the tellurite may be distinguished from the tellurate by the reaction product obtained with the luteo chloride. As differential reagents between chromates and dichromates, both the luteo and flavo complexes may be employed. In addition, the reaction products with the croceo, xantho and purpureo complexes can also be recommended for detection of the chromate, and that with the croceo for detection of the dichromate ion.

The carbonato complex may be used to differentiate between fluorides and bifluorides, and also between bromates and bromides (sodium salts only). As characteristic reagents for bifluorides we also recommend the croceo and xantho salts. The luteo chloride may be utilized to differentiate between iodates and iodides, the bushy needles formed with iodates being especially characteristic. The isoxantho complex can be recommended for detection of perchlorates and the luteo salt for detection of permanganates.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse einer Reihe von Untersuchungen über die Eignung von Kobaltkomplexen für den Nachweis von Anionen werden zusammengefaßt. Tabelle II gibt die mit 9 Komplexen erhaltenen Resultate in gedrängter Form. Die Bildung kristallisierter Niederschläge ist durch das Zeichen + angezeigt, *T* weist auf das Auftreten einer Trübung hin; Niederschläge, die nicht charakteristisch sind, sind mit *NC* gekennzeichnet. Leere Stellen bedeuten das Ausbleiben einer sichtbaren Reaktion. Besonders mit organischen Säuren und ihren Salzen wurden oft keine Niederschläge erhalten, bei ersteren wohl wegen der großen Verdünnung ihrer gesättigten wäßrigen Lösungen.

Bezüglich der analytischen Verwendung werden die folgenden Vorschläge gemacht: Das Luteochlorid eignet sich für die Unterscheidung von Ferrocyanid und Ferricyanid. Das letztere Anion gibt außerdem charakteristische Kristallisationen mit Purpureochlorid und Roseochlorid. Von den freien organischen Säuren wurden nur mit Weinsäure und Sulfosalicylsäure Niederschläge erhalten, und diese beiden können mittels des Luteochlorides unter-

schieden werden. Auch Purpureochlorid und Roseochlorid können zur Unterscheidung der Sulfosalicylsäure von anderen organischen Säuren benutzt werden. Oxalat gibt charakteristische Kristalle mit Croceo-, Xantho- und Roseosalzen und kann derart von anderen organischen Anionen, darunter besonders Citrat und Tartrat, unterschieden werden. Flavonitrat gestattet die Unterscheidung von Fluosilikat und Silicowolframat. Die Nadeln des Fluosilikates unterscheiden sich von denen des Silicowolframates in Größe und Anordnung. Roseo- und Xanthosalze geben Kristallisationen von nahezu gleicher Form mit Phosphomolybdänsäure. Da diese beiden Reagenzien mit Phosphowolframaten jedoch nur Trübungen liefern, eignen sie sich für die Differenzierung von Phosphowolframat und Phosphomolybdat. Der Chloroaquokomplex gestattet die Erkennung des sekundären Phosphat-Ions. Das Luteosalz dient bekanntlich zum Nachweis von Pyrophosphat, doch können die hexagonalen Plättchen leicht mit jenen des entsprechenden Telluritniederschlages verwechselt werden. Das Luteotellurit unterscheidet sich aber hinsichtlich der Größe und der Transparenz der Kristalle.

Arsenit und Arsenat geben mit den bisher untersuchten Kobaltkomplexen Kristallisationen von so ähnlichem Aussehen, daß eine Unterscheidung durch das mikroskopische Bild unmöglich ist. Wird jedoch die mit Luteochlorid versetzte Lösung alkalisch gemacht und erhitzt, so werden für Arsenat und Arsenit charakteristische Färbungen erhalten. Pyroantimonat kann durch die Kristallfällung mit Isoxanthosalz erkannt werden. Ortho- und Metavanadat sind mit Hilfe des Croceochlorides zu unterscheiden.

Fast alle Schwefel enthaltenden Anionen reagieren mit Luteochlorid, und die meisten dieser Niederschläge kristallisieren als Nadeln oder Stäbchen. Das Reagens gestattet die Unterscheidung von Sulfat und Sulfit. Für die Differenzierung von Bisulfat und Bisulfit eignet sich Flavonitrat. Luteochlorid ermöglicht ferner die Auffindung von Thiosulfat; Dithionat kann mit Hilfe der Luteo-, Flavo-, Xantho- und Roseosalze entdeckt werden. Flavonitrat empfiehlt sich für die Unterscheidung von Selenat und Selenit, Luteochlorid zur Differenzierung von Tellurat und Tellurit. Zur Unterscheidung von Chromat und Bichromat können Luteo- oder Flavosalze benutzt werden. Die Fällungen mit Croceo-, Xantho- und Purpureosalzen eignen sich zur Erkennung von Chromat und die Kristallisation mit Croceosalz kann zur Auffindung von Bichromat herangezogen werden.

Der Carbonatokomplex kann einerseits zur Unterscheidung von Fluorid und Bifluorid, anderseits von Bromid und Bromat verwendet werden, vorausgesetzt, daß diese Anionen in Form ihrer Natriumsalze vorliegen. Auch Croceo- und Xanthosalze geben charakteristische Reaktionen mit Bifluorid. Luteochlorid eignet sich für die Unterscheidung von Jodid und Jodat, wobei die mit dem letzteren gebildeten Nadeln besonders charakteristisch sind. Der Isoxanthokomplex wird für die Auffindung von Perchlorat vorgeschlagen und das Luteochlorid eignet sich für den Nachweis von Permanganat.

Résumé *(W).*

Les auteurs résument une série des recherches sur l'utilisation de complexes de cobalt pour l'identification d'anions. La tabelle II indique d'une façon abrégée les résultats obtenus avec neuf complexes. La formation de précipités cristallins est indiquée par le signe +; le *T* correspond à un trouble et les précipitations qui ne sont pas caractéristiques, sont marqués *NC*. Les places blanches indiquent l'absence de réaction visible. Particulièrement, lors de l'emploi de certains acides organiques et de leurs sels, il ne se produit pas

de précipité. Ceci provient, dans le cas de quelques uns de ces acides organiques, de la trop grande dilution de leur solution aqueuse saturée.

En ce qui concerne l'emploi analytique on fait les propositions suivantes: Pour différencier le ferrocyanure du ferricyanure on prend de préférence le lutéochlorure. Le ferricyanure produit en outre des cristallisations caractéristiques avec le purpuréochlorure et le roséochlorure. Parmi les acides organiques libres on n'a obtenu des précipités qu'avec les acides tartrique et sulfosalicylique. Ceux-ci peuvent être distingués avec le lutéochlorure. Le purpuréochlorure et le roséochlorure peuvent être utilisés pour la différenciation de l'acide sulfosalicylique d'autres acides organiques. L'oxalate donne des cristaux caractéristiques avec les crocéo-, xantho- et roséosels. Il peut alors être discerné d'autres anions organiques, spécialement du citrate et du tartrate. Le flavo-nitrate permet la discrimination du fluosilicate et du silicotungstate. Les aiguilles du fluosilicate se distinguent de celles du silicotungstate par la grandeur et l'arrangement. Les roséo- et xanthosels donnent des cristallisations presque identiques avec l'acide phosphomolybdique. Comme ces deux réactifs ne produisent que des troubles avec les phosphotungstates, ils seront indiqués pour différencier le phosphotungstate du phosphomolybdate. L'aquochlorocomplexe permet l'identification de l'ion phosphorique secondaire. On sait que le lutéosel sert à l'identification des pyrophosphates; mentionnons cependant que les tablettes hexagonales peuvent facilement être prises pour celles du précipité correspondant de l'ion tellureux. Le lutéotellurite diffère cependant par la grandeur et la transparence des cristaux.

L'arsenite et l'arséniate donnent avec les complexes de cobalt examinés jusqu'à maintenant, des cristallisations d'aspect tellement voisin qu'il est impossible de les discerner au microscope. Si par contre, on alcalinise la solution du lutéochlorure et qu'on la chauffe, on obtient des colorations caractéristiques pour les arséniates et les arsénites. On pourra reconnaître le pyroantimoniate par le précipité cristallin obtenu avec l'isoxanthosel. L'ortho- et le métavanadate peuvent être distingués avec l'aide du crocéochlorure.

Presque tous les anions contenant du soufre réagissent avec le lutéochlorure et la plupart de ces précipités cristallisent sous forme d'aiguilles ou de bâtonnets. Le réactif permet de discerner le sulfate du sulfite. Pour différencier le bisulfate du bisulfite on emploie de préférence le flavonitrate. Le lutéochlorure permet de rechercher le thiosulfate. Le dithionate peut être identifié à l'aide de lutéo-, flavo-, xantho- et roséosels. On recommande l'emploi de flavonitrate pour discerner le séléniate du sélénite, tandis que le lutéochlorure peut être employé pour différencier le tellurate du tellurite. On peut se servir des lutéo- et flavosels pour discerner les chromates des bichromates. Les précipitations de crocéo-, xantho- et purpuréosels peuvent être notées pour l'identification du chromate; la cristallisation avec le crocéosel peut être utilisée à la recherche du bichromate. Le carbonate complexe peut être employé pour discerner le fluorure du bifluorure d'une part, et le bromure et le bromate d'autre part, à condition que ces anions soient sous forme de sels de sodium. Les crocéo- et xanthosels donnent aussi des réactions caractéristiques avec le bifluorure. Le lutéochlorure sert à distinguer l'iodure de l'iodate; il forme avec ce dernier des aiguilles particulièrement caractéristiques. Pour identifier le perchlorate, on propose l'isoxanthocomplexe; et le lutéochlorure enfin, sert à l'identification du permanganate.

Contribution from the Coates Chemical Laboratory, Louisiana State University, University, Louisiana

Reagents for Qualitative Inorganic Analysis
I. The Microscopical Detection of Potassium[1]

By

H. A. Frediani and L. Gamble

With 15 figures

(Received January 22, 1940)

In recent years many new reagents for metallic ions have been described in the chemical literature. Although most of the published reports include some mention as to the type of reaction involved, the sensitivity of the test, and the interferences caused by other ions, correlation with reports concerning other reagents for the same ion is usually lacking. As a result the selection of reagents is difficult, and investigators generally fall back on time-tested, familiar reagents which may or may not be the best for their particular problems. Thus, the need for related data concerning the suitability of analytical reagents was officially recognized by the *IXth International Congress for Pure and Applied Chemistry* in the report submitted by *van Nieuwenburg* at the Madrid meeting in 1934. As a result, the first report[2] of the *International Committee on New Analytical Reactions and Reagents* of the *Union Internationale de Chimie* was recently published, listing a very comprehensive survey of the known data concerning analytical reagents.

Our investigation, the results of which are summarized in the following, was started some time previous to the publication of *van Nieuwenburg*'s report. When the latter became available to the authors of this paper, they found that their proposed research program followed to some small extent the recommendations made by the *Committee*. The authors' fundamental plan was to investigate reagents with respect to their

[1] Presented before the Microchemical Division at the 97th Meeting of the American Chemical Society in Baltimore, Md., April 1939. — See Mikrochem. **27**, 132 (1939).

[2] *C. J. van Nieuwenburg et al*, Tables of Reagents for Inorganic Analysis. Leipzig 1938.

specificity and sensitivity for the microscopical indentification of individual ions. For the sake of completeness, it was thought advisable to include, in brief, those reagents which have previously been adequately studied. The compilation of comparable data should serve as a basis for the selection of suitable reagents for given sets of conditions.

The *specificity* of potassium reagents was determined by noting their effect on 29 cations frequently associated with potassium: aluminum, ammonium, antimonous, arsenic, arsenious, barium, bismuth, cadmium, calcium, cesium, chromic, cobaltous, cupric, ferric, lead, lithium, magnesium, manganous, mercuric, mercurous, nickelous, rubidium, silver, sodium, stannic, stannous, strontium, thallous, and zinc ions. Since the reagents studied produce precipitates with potassium solutions, any other ion yielding a precipitate with a particular reagent may be considered as "interfering". It is realized, of course, that ready distinction can be made whenever the two precipitates are quite different in appearance. For this reason, it has been thought advisable to include a simple description of the precipitates. The optical properties have not been included, nor has the effect of foreign ions on the nature of the potassium precipitate been considered.

In studying the *sensitivity* of each reagent reported in this paper, a drop (0,03 ml.) of the test solution was added to a drop of the reagent. If precipitation occurred within 3 minutes after mixing, the test was declared positive. Evaporations to dryness were not carried out, and for this reason the limits of identification reported are undoubtedly not the smallest values obtainable. They are, however, the smallest values with which positive results may be obtained without excess care and equipment.

The *reagents* chosen are separated in the following discussion into 3 groups:

I. Reagents which were found to have been already studied extensively:

1. Bismuth Nitrate.
2. Chloroplatinic Acid.
3. Cupric-Lead Nitrite.
4. Dipicrylamine.
5. Naphthol Yellow S.
6. Phosphomolybdic Acid.
7. Sodium Cobaltinitrite.
8. Sodium Permanganate.

The limits of identification were redetermined, and the effect of the reagents on a limited number of other ions was studied. The information on these reagents, a large part of it already in the literature, is summarized in Table I.

Table I

In column six: (a) ions yielding precipitates similar to potassium.
(b) ions yielding precipitates different from potassium.
(c) expected to form from an alkaline solution.

No.	Reagent and Conditions	Result with Potassium	L. C. mg./ml.	L. I. γ	Ions giving positive test	Ions giving negative test	Ref.
1	Bismuth nitrate; a saturated solution in sulfuric acid cleared with water and nitric acid.	White crystalline precipitate in form of thin round discs, symmetrical rosettes and hexagons	0,06	0,006	(a) NH_4^+, Cs^+, Rb^+ (b) Ba^{++}, Ca^{++}, Pb^{++}, Sr^{++}	Li^+, Mg^{++}, Na^+	[20] (pp. 61, 72)
2	Chloroplatinic acid; a 5—10 % aqueous solution	Yellow crystalline precipitate occurring primarily as tetra- and octahedra	0,5	0,03	(a) NH_4^+, Cs^+, Hg_2^{++}, Ag^+, Rb^+, Tl^+	Al^{+++}, As, Ba^{++}, Bi^{+++}, Ca^{++}, Cd^{++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Hg^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Na^+, Ni^{++}, Sb^{+++}, Sn, Sr^{++}, Zn^{++}	[20] (p. 66)
3	Cupric-lead-nitrite. The test solution is evaporated to dryness, a drop of acetic acid added, the fragments of lead acetate, cupric acetate and slight excess of sodium nitrite then added	Crystalline precipitate appearing as square and rectangular plates, cubes and rectangular prisms, either black, brown or orange (thin)	0,15	0,015	(a) Cs^+, Rb^+, Tl^+		[20] (p. 184)

4	Dipicrylamine (hexanitrodiphenylamine, aurantia). 1 % in 0,1 N aqueous sodium carbonate	Orange-red crystals appearing as small rhombs	0,4	0,01	(b) NH_4^+, Ca^{++}, Cs^+, Rb^+, Tl^+. (c) Al^{+++}, Sb^{+++}, Ba^{++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Hg, Ni^{++}, Ag^+, Sr^{++}, Sn, Zn	As, Li^+, Mg^{++}, Na^+	[3] [4]
5	Naphthol yellow S in a saturated aqueous solution	Yellow acicular and fibre-like crystals; occur singly and in bundles	7,5	1,9	(a) Rb^+, Tl^+ (b) Ba^{++}, Ca^{++}, Cu^{++}, Pb^{++}, Ag^+, Sr^{++}	Al^{+++}, NH_4^+, Sb^{+++}, As, Bi^{+++}, Cd^{++}, Cs^+, Co^{++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Li^+, Mg^{++}, Mn^{++}, Hg, Ni^{++}, Na^+, Sn^{++}, Zn^{++}	[5] [6]
6	Phosphomolybdic acid	Yellow crystalline precipitate	0,3	0,03	(a) NH_4^+, Cs^+, Hg_2^{++}, Rb^+, Ag^+, Tl^+	Ca^{++}, Mg^{++}, Li^+, Na^+	[7]
7	Sodium cobaltinitrite	Yellow crystalline precipitate	0,3	0,03	(a) NH_4^+, Cs^+, Li^+, Rb^+, Ag^+, Tl^+, Hg_2^{++}	Al^{+++}, Fe^{+++}, Na^+, Zn^{++}	[8] [9] [10]
8	Sodium permanganate. Solid in contact with residue of test material	Black or violet crystalline precipitate		40,0	(a) NH_4^+, Cs^+, Rb^+. (b) Cr^{+++}, Co^{++}, Mn^{++}	Na^+	[11]

[3] *C. J. v. Nieuwenburg* and *T. v. d. Holk*, Mikrochem. **18**, 175 (1935). — [4] *N. S. Poluektow*, Mikrochem. **14**, 265 (1934). — [5] *A. W. Clark* and *C. O. Willets*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 209 (1936). — [6] *H. A. Frediani*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 448 (1938). — [7] *J. W. Illingworth* and *J. A. Santos*, Nature (London) **134**, 971 (1934). — [8] *H. Behrens* and *P. D. C. Kley*, Mikrochemische Analyse, Leipzig 1915. — [9] *R. D. Reed* and *J. R. Withrow*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3238 (1929). — [10] *C. N. Potschinok*, J. Applied Chem. (U. S. S. R.) **8**, 524 (1935); Chem. Abstr. **30**, 3356. — [11] *A. Kniga*, Kali (U. S. S. R.) **7**, 32 (1935); Chem. Abstr. **30**, 985.

II. Reagents which required more or less extensive investigations in order to secure comparable data on their efficiency:

9. 2,4-Dinitrophenol.
10. "Drene" ("Hymolal").
11. Fluoboric Acid.
12. Nitrobarbituric Acid.
13. Perchloric Acid.
14. Phosphotungstic Acid.
15. Picric Acid.
16. Picrolonic Acid.
17. Silicotungstic Acid.
18. Sodium-Lead-Cobaltous Hexanitrite.
19. Sodium-Lead-Nickelous Hexanitrite.
20. Sodium 5-Nitro-6-chloro-*m*-toluenesulfonate.
21. Tartaric Acid.
22. 2,4,6-Trinitro-*m*-cresol.
23. 2,4,6-Trinitroresorcinol.
24. *Wikul*'s Reagent.
25. Zirconium Sulfate.

The findings on these 17 reagents are summarized in Table II.

III. Reagents found unsuitable for the identification of potassium. They have been suggested because of mistakes in the literature:

26. Alizarin (red) S.
27. Ammonium Molybdate.
28. 2,6-Dinitrophenol.
29. p-Nitrophenol.
30. Sodium Tungstate.

Reagents of Group II

9. *2,4-Dinitrophenol:* In searching for a better test for magnesium, *Rosenthaler*[12] noted in 1924 that 2,4-dinitrophenol gave a precipitate with potassium and ammonium. The smallest amount recognizable was reported to be less than 20 γ. A saturated solution of the reagent in 2% sodium hydroxide was used. From this solution the reagent crystallizes, on prolonged standing, as clusters of fine needles. When added to a solution containing potassium, broad yellow rectangular plates separate; they appear greenish-yellow under crossed nicols and show oblique extinction (L. I. = 13 γ K). Ammonium, arsenic, arsenious, lithium, and sodium ions do not precipitate upon addition of this reagent to solutions containing 10 mg. of cation per ml. Cesium, rubidium, and thallous ions yield precipitates similar to potassium, the first of these being the most soluble. With antimonous, bismuth, cadmium, stannous, and stannic ions a white amorphous precipitate first forms, followed by the appearance of irregular colorless crystals. The alkalinity of the

[12] *L. Rosenthaler*, Mikrochem. **2**, 29 (1924).

reagent solution precludes its use for aluminum, barium, calcium, cobalt, chromium, copper, iron, lead, magnesium, manganous, mercurous, mercuric, nickel, silver, strontium, and zinc ions.

10. "*Drene*": A mixture of sodium alkyl sulfates, in which the alkyl radicals are those of alcohols formed by the reduction of coconut oil fatty acids, is marketed as "Drene" or "Hymolal" and was suggested as a reagent for potassium by *Wildman*.[13] The salts of lithium, ammonium, magnesium, sodium, and calcium were reported soluble in water. A 3% aqueous solution of the product sold by Proctor and Gamble[14] left no crystalline residue on evaporation. In the presence of potassium a white amorphous precipitate formed (L. I. = 8 γ). Negative tests were obtained with ammonium, antimonous, arsenious, arsenic, cadmium, copper, cesium, lithium, manganese, mercurous, mercuric, rubidium, silver, and sodium ions. Although precipitates were observed to form in the presence of aluminum, barium, bismuth, cobalt, chromium, iron, lead, magnesium, nickel, strontium, stannic, stannous, thallous, and zinc ions, they were all amorphous and the reagent proved to be extremely unsatisfactory for microscopic work.

11. *Fluoboric Acid:* The use of this reagent dates back as far as 1875 when *Stolba*[15] recommended it for the determination of potassium. *Mathers*[16] and *Lutz*[17] have also successfully used this reagent. Ions previously reported to interfere are: silver, rubidium, mercury, lead, zinc, cobalt, nickel, cesium, ammonium, and the alkaline earths. The reagent was prepared by adding an excess of boric acid to hydrofluoric acid in a platinum dish. The reaction mixture was allowed to stand for three hours, then an equal volume of alcohol and enough fluosilicic acid added to precipitate any sodium introduced as impurity in the boric acid. Potassium fluoborate first formed as a precipitate without distinguishable shape, and later yielded poorly-developed colorless hexagons (L. I. = 0,1 γ). Aluminum, antimony, bismuth, cadmium, cobalt, chromic, cupric, ferric, lead, lithium, manganous, magnesium, mercury, nickel, stannous, strontium, and zinc ions gave negative tests. Hexagons and squares are formed from barium, cesium, rubidium, and silver; ammonium, arsenic, and arsenious ions yielded trapezoids, while calcium and sodium produced colorless rods. Stannic and thallous ions yielded granular precipitates.

12. *Nitrobarbituric Acid: Fredholm*[18] suggested the use of a 0,1 N solution of nitrobarbituric acid in 40% alcohol saying that the potassium

---

[13] *E. A. Wildman*, Proc. Indiana Acad. Sci. **44**, 121 (1934).
[14] Ivorydale, Ohio, U. S. A.
[15] *F. Stolba*, Z. analyt. Chem. **14**, 339 (1875).
[16] *F. C. Mathers*, J. Amer. chem. Soc. **37**, 1515 (1915).
[17] *O. Lutz*, Z. analyt. Chem. **59**, 145 (1920).
[18] *H. Fredholm*, Z. analyt. Chem. **104**, 400 (1936).

salt precipitated even from acid solution. Various solvents were studied to ascertain the optimum conditions for microscopic precipitation. From a 1 N solution of nitric acid the reagent crystallized as short, stubby, spearpoints which grew to be rectangular in shape. Broad hemimorphic plates with predominant pyramidal faces and domes crystallized from 1 N hydrochloric acid solution. From 10% acetic acid very small rectangles formed, followed by acicular needles. Short rods appeared from formic acid while from 40% alcohol a microcrystalline mass was rapidly obtained. Inasmuch as crystals of the reagent appeared quite slowly from 1 N hydrochloric acid, this acid was used as solvent. The presence of potassium led to the immediate formation of small anisotropic rhomb-shaped crystals, Fig. 1 (L. I. = 0,1 γ). Using the acidic solution of the reagent, negative tests were obtained with aluminum, antimony, arsenic, arsenious, bismuth, chromium, iron, lithium, sodium, stannic, and stannous ions. Ammonium, Fig. 2, and rubidium yielded colorless, anisotropic parallelograms which, when twinned, appeared as Y's. Barium formed small colorless anisotropic rectangles as well as more characteristic four-pointed stars, Fig. 4. Cadmium and copper yielded radial clusters of short colorless rods. Magnesium, even from very dilute solutions, formed rectangular rods as well as cigar-shaped forms, Fig. 3. Calcium yielded needles quite similar to those of the reagent alone. Cesium formed a fine granular precipitate. Colorless diamond and cigar-shaped crystals appeared in the presence of cobalt, nickel (Fig. 5), manganese, and zinc. Brownish burr-like clusters were formed by strontium. Mercurous, mercuric, silver, thallous, and lead ions also interfere.

13. *Perchloric Acid: Lutz*[17] reported the smallest amount of potassium determinable with this reagent in a macro determination to be 0,011 g. *Kahane*,[19] using microscopic methods, reported a sensitivity of 0,1 γ. According to *Chamot* and *Mason*[20] rubidium, cesium, thallous, and ammonium ions interfere in testing for potassium. Using a 60% aqueous solution of reagent, small rods, showing pyramid and prism faces, with the latter predominating, appeared in the presence of potassium. Rectangular plates also formed, the crystals being anisotropic and showing

[19] *E. Kahane*, Bull. Soc. chim. France **53**, 547 (1933).

[20] *E. M. Chamot* and *C. W. Mason*, Handbook of Chemical Microscopy, 1st ed., Vol. II, New York 1931.

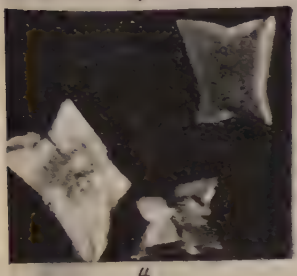
Crystallizations obtained with Nitrobarbituric Acid: Fig. 1. Potassium. Fig. 2. Ammonium. Fig. 3. Magnesium. Fig. 4. Barium. Fig. 5. Nickel. *Crystallizations with Picric Acid:* Fig. 6. Potassium. Fig. 7. Bismuth. *Crystallizations with Silicotungstic Acid:* Fig. 8. Potassium. Fig. 9. Rubidium. *Crystallization with Sodium-Lead Nickelous Hexanitrite:* Fig. 10. Potassium. *Crystallization with Sodium 5-Nitro-6-chloro-m-toluenesulfonate:* Fig. 11. Potassium. *With 2,4,6-Trinitro-m-cresol:* Fig. 12. Potassium. *Crystallizations with 2,4,6-Trinitroresorcinol:* Fig. 13. Potassium. Fig. 14. Antimony. *Crystallization with Wikul's Reagent:* Fig. 15. Potassium.

Figs. 1, 4, 5, 9, and 15: 450 ·; the rest: 100 ·

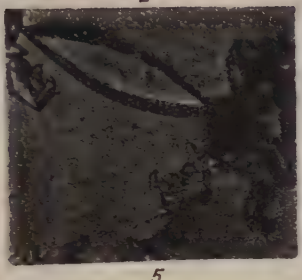
1

2

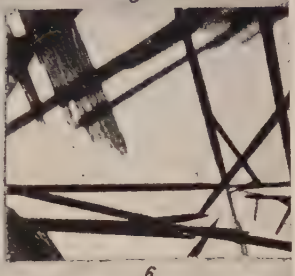
3



4



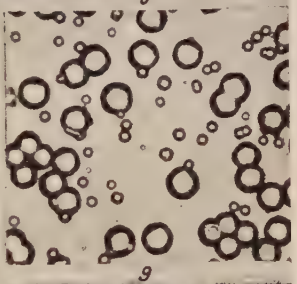
5



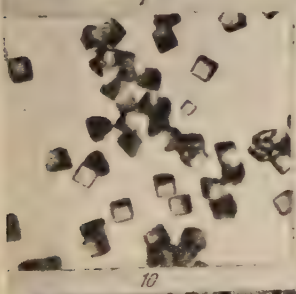
6

7

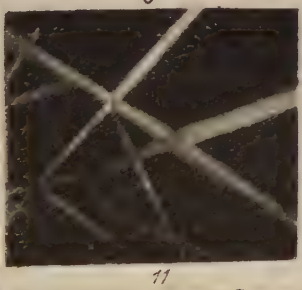
8



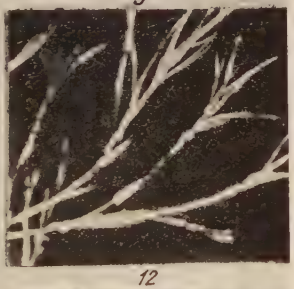
9



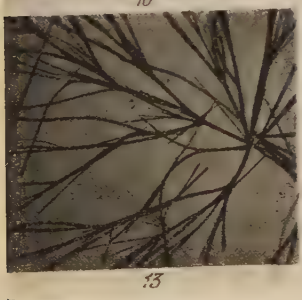
10



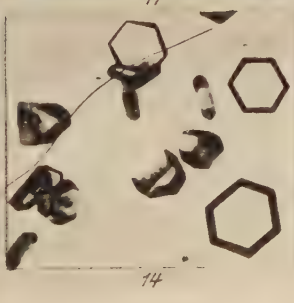
11



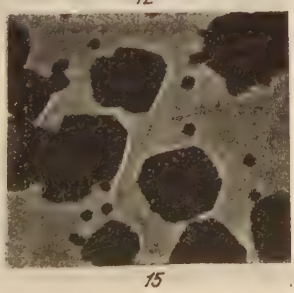
12



13



14



15

parallel extinction (L. I. = 0,1 γ). Aluminum, antimonous, arsenious, arsenic, barium, bismuth, cadmium, calcium, chromium, cobalt, copper, iron, lead, lithium, magnesium, mercuric, mercurous, manganese, nickel, silver, sodium, strontium, stannic, stannous, and zinc ions did not yield precipitates with the reagent used. The difficultly soluble salts of ammonium, cesium, rubidium, and thallous ions were found to be isomorphous with that of potassium.

14. *Phosphotungstic Acid:* The use of phosphotungstic acid for potassium was mentioned by *Woerner*[21] in 1899. *Lutz*[17] later suggested a 20% solution of the sodium salt. By macro methods the limiting concentration has been reported as being 0,4 mg. per ml. It has been said that calcium, magnesium, and sodium do not interfere while lead and ammonium do. Using a 5% aqueous solution, a white microcrystalline precipitate was observed to form in the presence of potassium (L. I. = = 0,3 γ). Amorphous precipitates were formed in the presence of ammonium, barium, cadmium, cesium, lead, mercurous, mercuric, rubidium, silver, strontium, and thallous ions. Aluminum, antimony, arsenic, arsenious, bismuth, calcium, cobalt, chromium, copper, iron, lithium, magnesium, manganese, nickel, sodium, stannic, stannous, and zinc ions did not interfere with the test for potassium.

15. *Picric Acid: Reichard*[22] and *Lutz*[17] suggested the use of a 10% solution of sodium picrate as a reagent for potassium. The latter reported that the smallest amount of potassium that could be found by macro methods was 5,9 mg. per ml., while *Caley*[23] reported 0,8 mg. per ml. Of twenty-one cations studied, *Orlenko* and *Fessenko*,[24] using a saturated aqueous solution of picric acid, reported precipitates having characteristic appearances under the microscope with ammonium, sodium, magnesium, barium, strontium, lead, zinc, nickel, mercuric, mercurous, and silver ions. *Chamot* and *Mason*[20] have stated that rubidium, cesium, ammonium, and thallous ions also yield insoluble precipitates when tested with "an alcoholic solution of picric acid to which enough water has been added to prevent spreading of the drop on the slide". In our work a very satisfactory reagent was prepared by saturating 10 ml. of a 50% alcoholic solution with picric acid and then diluting with an equal volume of glycerine to retard evaporation and prevent spreading. The reagent alone crystallized as broad yellow plates and tablets showing pyramidal faces. The potassium salt formed rapidly as long, sharp, yellow anisotropic needles, Fig. 6 (L. I. = 0,2 γ). With the reagent used negative tests were given by aluminum, arsenic, arsenious, barium, cadmium, calcium,

[21] *E. Woerner*, Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **10**, 4 (1899).
[22] *C. Reichard*, Z. analyt. Chem. **40**, 377 (1901).
[23] *E. R. Caley*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 953 (1930).
[24] *A. F. Orlenko* and *N. C. Fessenko*, Z. analyt. Chem. **107**, 411 (1936).

cobalt, chromium, copper, iron, lead, lithium, magnesium, manganese, mercuric, mercurous, nickel, silver, sodium, strontium, and zinc ions. Ammonium, rubidium, and thallous ions produce crystals similar to those of potassium. Antimony yielded colorless feathery dendrites and bismuth formed anchor-like crystals, Fig. 7, (threelings) and a few squares. Very fine granular precipitates were obtained with cesium and both forms of tin.

16. *Picrolonic Acid:* Before picrolonic acid was used as a reagent for potassium it was suggested as a reagent for the alkaline earth metals and therefore the interfering ions to be expected are: calcium, strontium, barium, and magnesium. As well as being a reagent for the alkaline earths this substance (1-p-nitrophenyl-3-methyl-4-nitropyrazolone-5) has been used to identify certain organic bases and amino acids.[25] Quantitative procedures have been suggested for the determination of thorium, lead, and calcium. Long yellow needles appeared from the saturated aqueous solution which was used as reagent. With potassium, a yellow mass without definite characteristics was formed at first, and later poorly-formed needles appeared as small strings (L. I. = 1 γ). Only aluminum, chromic, and lithium ions failed to give a positive test with this reagent. Mercuric and mercurous ions yielded light yellow amorphous precipitates, while cupric, cadmium, arsenic, manganous, and zinc ions formed many yellow rosettes of small needles, sometimes appearing in bowtie clusters. Nickel and cobalt produced small burr-like clusters, the crystals of the nickel salt being larger but forming more slowly. Bismuth first formed a white amorphous precipitate, which, upon standing, produced clusters of colorless, anisotropic, irregular-shaped tablets. Arsenious, antimony, stannous, and stannic ions yielded irregular-shaped crystals; the antimony salt being anisotropic, highly refractive and sometimes twinned as H's. Very small yellow rods, anisotropic and frequently twinned, were formed by silver and cesium. Ferric ion produced a microcrystalline precipitate while strontium yielded clusters of needles as well as small yellow rhombs and bipyramids. Thallous ion first formed an amorphous yellow precipitate followed by the appearance of colorless needles. Ammonium gave a better test than potassium, and sodium, rubidium, and lead precipitated in a manner similar to potassium though more highly concentrated solutions were required.

17. *Silicotungstic Acid:* Although silicotungstic acid has been frequently used for the detection and determination of rubidium and was suggested as a reagent for potassium by *Rosenthaler*[12] its use has been very limited. From a 10% aqueous solution the reagent crystallized as colorless hexagons in the isometric system. With potassium present, colorless radiating

[25] *R. Dunn, K. Inouye* and *P. L. Kirk*, Mikrochem. 27, 154 (1939).

rods showing pyramidal faces, Fig. 8, are obtained (L. I. = 0,1 γ). Aluminum, antimony, arsenic, arsenious, barium, bismuth, cadmium, calcium, cobalt, chromium, copper, iron, lead, lithium, magnesium, manganese, mercuric, nickel, sodium, stannic, stannous, silver, strontium, and zinc ions gave negative tests with this reagent. With ammonium ions a nicely crystalline precipitate of rhombohedra was obtained. While cesium and thallous ions formed white amorphous precipitates, rubidium gave small cubic crystals which appear as colorless discs, Fig. 9, and mercurous ions in high concentrations yielded plates and spearheads.

18. *Sodium-Lead-Cobaltous Hexanitrite:* The concentration limit, as determined macroscopically by *Cuttica*,[26] was 0,1 mg. potassium per ml. Rubidium, thallium, and ammonium ions have been reported to interfere with the test. The method of *Sergienko*[27] was used in preparing the reagent. Eleven and a half grams of lead nitrate and 15 g. of sodium nitrite were dissolved in a minimum amount of water; 10 g. of cobalt nitrate were added and the total volume made up to 100 ml. The solution was allowed to stand for one hour and then filtered from the precipitate that formed. Upon evaporation of the reagent a light yellow granular residue resulted. With potassium a very small crystalline precipitate appeared, yellow from dilute solutions and brownish-green from concentrated solutions (L. I. = 0,005 γ). Aluminum, arsenious, barium, cadmium, cobalt, copper, lead, manganous, mercurous, mercuric, nickel, strontium, and zinc ions gave no indication of a reaction. Although a gas was evolved with bismuth no precipitate was noticed. Arsenic, calcium, chromic, ferric, and magnesium ions formed amorphous precipitates. Silver formed small anisotropic rods while antimony and tin yielded feathery dendrites. Ammonium, cesium, lithium, rubidium, and thallous ions yielded precipitates very similar to the potassium salt.

19. *Sodium-Lead-Nickelous Hexanitrite: Cuttica*[26] has also described complex nickel nitrites although relatively little concerning their behavior is known. The reagent was prepared in the same manner as the cobalt complex using nickel nitrate in place of the cobalt salt. Upon evaporation to dryness the reagent appeared as small colorless isotropic squares. Potassium ions yielded a precipitate similar in shape to the reagent but the crystals were larger in size, Fig. 10, and colored lemon yellow (L. I. = = 0,05 γ). Aluminum, barium, bismuth, cadmium, calcium, cobaltous, copper, lead, magnesium, manganous, mercurous, mercuric, nickelous, sodium, strontium, and zinc ions failed to give precipitates. Precipitates similar to that with potassium were formed with ammonium, cesium, and rubidium. Antimony, arsenic, arsenious, and chromic ions yielded

[26] *V. Cuttica*, Gazz. chim. Ital. **52 I**, 210 (1922); **52 II**, 270 (1922); **53**, 185 (1923).

[27] *P. S. Sergienko*, Ukrain. Khem. Zhur. **7**, Wiss. Teil 36 (1932).

white amorphous precipitates while white granular precipitates were formed with ferric, stannous, stannic, and lithium ions. Thallous ions formed a fine granular yellowish-orange precipitate while silver yielded very fine anisotropic rods.

20. *Sodium 5-Nitro-6-chloro-toluene-m-sulfonate:* This reagent has been recommended as a quantitative precipitant for potassium[28] and as a microscopical reagent for the detection of barium.[29] Colorless rods and needles of the reagent appeared from a saturated aqueous solution. In the presence of potassium, clusters of long colorless acicular needles grew; these gradually broadened on standing, Fig. 11 (L. I. = 0,001 γ). Negative tests were given by aluminum, antimony, arsenic, arsenious, bismuth, cadmium, cesium, chromium, cobalt, copper, lithium, manganese, iron, both forms of mercury, nickel, rubidium, silver, sodium, stannic, stannous, thallous, and zinc ions. Ammonium, barium, calcium, magnesium, and lead ions yielded precipitates similar to potassium while with strontium feathery needles formed slowly.

21. *Tartaric Acid:* This reagent for the detection of potassium has been known to analysts for many years. The addition of sodium acetate[23,30], sodium bitartrate[17], and sodium hydroxide[31] decreases the tendency for the formation of a supersaturated solution, thereby increasing the sensitivity of the reagent. *Scheringa*[32] reports that sodium bitartrate reacts more readily with the potassium ion than the acid or the acid buffered with sodium acetate, but according to *Chamot* and *Mason*[20]: "if too much sodium salt is added there is danger of formation of the double salt, sodium potassium tartrate; this salt is not only less characteristic, but is 200 times as soluble as the potassium bitartrate". Therefore, to obtain maximum sensitivity, 10 ml. of ten percent aqueous tartaric acid was thoroughly mixed with 1 ml. of similar strength sodium bitartrate solution. Using this solution as reagent, potassium bitartrate separates as irregular prisms with rectangular plates and tablets forming on standing (L. I. = = 1,0 γ). Negative tests were produced in aluminum, antimony, arsenic, arsenious, bismuth, cadmium, cobaltous, chromic, cupric, ferric, lithium, magnesium, manganous, mercurous, mercuric, nickel, sodium, stannous, stannic, and zinc ion solutions. Crystals similar to the potassium compound were formed from solutions containing ammonium, cesium, rubidium, silver, thallous, calcium or strontium ions. Barium and lead appeared

---

[28] Organic Reagents for Metals, London 1934, p. 72.

[29] *L. Rosenthaler*, Mikrochem. **14** 368 (1934).

[30] *T. Gaspar y Arnal*, An. Soc. espan. Fisica Quim. **26**, 435 (1928); Ann. Chim. analyt. Chim. appl. **11**, 97 (1929).

[31] *G. Ajon*, Riv. ital. Essenze, Profumi Piante officin. **11**, 6 (1929).

[32] *K. Scheringa*, Chem. Weekbl. **30**, 598 (1933).

both in amorphous form and as irregular crystals which were sometimes twinned as H's and Y's.

22. *2,4,6-Trinitro-m-cresol:* Though this is essentially a reagent for alkaloids, *Rosenthaler*[12] showed that 2,4,6-trinitro-m-cresol worked equally well for potassium and ammonium ions. A drop of the reagent (a saturated aqueous solution) when evaporated to dryness formed long yellow needles. Long yellow anisotropic rods, some branching at the end in flower-like sprays, Fig. 12, were precipitated from a solution of potassium (L. I. = 0,4 γ). No apparent reaction resulted from the introduction of the reagent into solutions containing the following ions: aluminum, arsenic, arsenious, barium, cadmium, calcium, cobalt, chromic, cupric, ferric, lead, lithium, magnesium, manganous, mercuric, mercurous, nickel, strontium, and zinc. Within one minute after the addition of the reagent to sodium nitrate, greenish-yellow crystals appeared in spots around the test drop; expanding rapidly from these crystalline masses were long slender needles. Similar results were obtained from solutions of ammonium, cesium, rubidium, silver, and thallous ions. With antimony chloride the reagent yielded colorless irregular shaped crystals, sometimes grouped into splintery looking masses. Stannic and stannous ions formed precipitates somewhat similar to antimony but considerably shorter in length. Two minutes after the addition of the reagent to a solution of bismuth nitrate short rods appeared both singly and in small clusters.

23. *2,4,6-Trinitroresorcinol:* This reagent, also known as styphnic acid and recommended for alkaloids by *Rosenthaler*,[12] has also been suggested by him for potassium, although no sensitivity or specificity determinations were reported. On evaporation, a saturated aqueous solution of the reagent yielded poorly formed rods and hexagons, the latter predominating. From concentrated solutions the potassium salt is precipitated as clusters of long needles, Fig. 13, while thin yellow plates are formed from dilute solutions (L. I. = 0,03 γ). The crystals of the potassium salt are pleochroic and under crossed nicols are extinguished parallel to their elongation. Aluminum, cadmium, calcium, cobalt, chromic, cupric, lead, lithium, magnesium, nickel, and zinc ions produce negative tests when this reagent is used. Ammonium, cesium, rubidium, and thallous ions yielded yellow plates and tablets, the cesium salt being the most soluble. The thallous salt was somewhat characteristic inasmuch as the crystals were irregular-shaped. Light yellow needles formed in the presence of sodium, silver, and strontium ions while arsenic, mercuric, mercurous, and bismuth yielded dendritic-shaped crystals. Although ferric ions produced dendrites, some irregular crystals were noticed. After two minutes arsenious ion formed colorless wedge-shaped crystals. Antimony (Fig. 14), barium, and tin formed well-defined colorless

hexagonal crystals. Manganese, however, yielded clusters of colorless rods.

24. *Wikul's Reagent:* In 1927 a modification of the cobalti-nitrite method[33] was proposed for the quantitative determination of potassium. In fact, this method is really a combination of the tartrate and cobalti-nitrite methods. The reagent was prepared as follows: *a*) fifty grams of sodium nitrite were dissolved in 80 ml. of hot water. The solution was allowed to cool and then diluted to 100 ml. *b*) Twenty-five grams of cobalt nitrate were dissolved in 30 ml. of water and diluted to 50 ml. The solutions were mixed in the proportion of 2 ml. of *a*), 1 ml. of *b*); for each 18 ml. of *b*) 3 g. of fine crystals of tartaric acid were added in small portions. After evolution of the gas had subsided the solution was cooled to 10—15° C. and filtered. The filtrate was heated to 75° and 10% hydrogen peroxide was added dropwise. The solution was finally heated to 85° for ten minutes and then permitted to cool to room temperature. The resultant reagent solution was deep red in color and upon evaporation yielded blood-red rhombs, poorly formed parallelograms and clusters of rods. Under low power the potassium salt appeared as small golden-yellow rosettes whereas under high power welldefined hexagons, Fig. 15, could be noted (L. I. = 0,01 γ). No reaction was apparent with aluminum, barium, cobaltous, chromic, cupric, lead, lithium, nickel, sodium, strontium, and zinc ions. Evolution of gas, but no precipitate, was noted in the case of antimony, bismuth, ferric, and tin ions. Ammonium, cesium, and rubidium ions produced precipitates very similar to potassium while thallous ions yielded a brick-red precipitate which appeared amorphous at first but grew to be similar in shape to that of the potassium. With arsenic and arsenious ions microcrystalline precipitates were formed, and with cadmium, calcium, and magnesium amorphous precipitates were obtained. Crystals similar to those of the reagent, though smaller, were formed by manganous ions. Silver and mercury yielded small spherules, appearing black under the microscope.

25. *Zirconium Sulfate:* An extensive study of the applicability of this reagent was made by *Reed* and *Withrow*.[34] By ordinary methods, 0,45 mg. of potassium per milliliter were detected, but with the use of dispersoids concentrations as low as 0,16 mg. per ml. were detectable. Ions reported as not interfering were ammonium, rubidium, cesium, lithium, and magnesium. An 8% aqueous solution was used as reagent, which formed a crystalline mass with no recognizable forms when evaporated to dryness on the slide. The reagent yielded a white amorphous precipitate with

---

[33] *M. Wikul*, Z. analyt. Chem. **72**, 345 (1927).

[34] *R. D. Reed* and *J. R. Withrow*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1515, 2985 (1928); **52**, 2666 (1930).

Table II

In column six: (a) ions yielding precipitates similar to potassium.
(b) ions yielding precipitates different from potassium.
(c) expected to form from an alkaline solution.

No.	Reagent and Conditions	Result with Potassium	L. C. mg./ml.	L. I. γ	Ions giving positive test	Ions giving negative test	Ref.
9	2,4-Dinitrophenol. A saturated aqueous solution, in 2% sodium carbonate	Broad yellow rectangular tablets, greenish-yellow under crossed nicols, oblique extinction	23,0	13,0	(a) Cs^+, Rb^+, Tl^+ (b) Sb^{+++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Sn^{++} (c) Al^{+++}, Ba^{++}, Ca^{++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Pb^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Hg, Ni^{++}, Ag^+, Sr^{++}, Zn^{++}	NH_4^+, As, Li^+, Na^+	12
10	"Drene" ("Hymolal", a mixture of sodium alkyl sulfates); a 3% aqueous solution	Very fine white amorphous precipitate; on standing for 5–10 minutes, few clusters of irregular-shaped needles form	15,0	8,0	(a) Al^{+++}, Ba^{++}, Bi^{+++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Pb^{++}, Mg^{++}, Ni^{++}, Na^+, Sr^{++}, Sn^{++}, Zn^{++} (b) Ca^{++}, Tl^+	NH_4^+, Sb^{+++}, As, Cd^{++}, Cu^{++}, Cs^+, Li^+, Mn^{++}, Hg, Rb^+, Ag^+	13
11	Fluoboric acid	Poorly-developed hexagons	1,5	0,1	(a) Ba^{++}, Cs^+, Rb^+, Ag^+ (b) NH_4^+, As, Ca^{++}, Na^+, Sn, Tl^+ (ic)	Al^{+++}, Sb, Bi^{+++}, Cd^{++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Pb^{++}, Li^+, Mn^{++}, Mg^{++}, Hg, Ni^{++}, Sn^{++}, Sr^{++}, Zn^{++}	17 16

12	Nitrobarbituric acid (dilituric acid); a saturated solution in 1 N hydrochloric acid	Small rhombs, rarely twinned (crossed). Fig. 1	0,2	0,1	(b) NH_4^+, Ba^{++}, Cd^{++}, Ca^{++}, Cs^+, Co^{++}, Cu^{++}, Pb^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Rb^+, Sr^{++}, Tl^+, Zn^{++} Hg_2^{++}, Ag^+ (presence of chloride ion!). Figs. 2, 3, 4, 5	Al^{+++}, Sb^{+++}, As, Bi^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Li^+, Na^+, Sn^{++}	16
13	Perchloric acid, a 40% aqueous solution	Small rods, showing faces of pyramid and prism, parallel extinction	0,2	0,1	(a) NH_4^+, Cs^+, Rb^+, Tl^+	Al^{+++}, Sb^{+++}, As, Ba^{++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Ca^{++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Pb^{++}, Li^+, Mg^{++}, Mn^{++}, Hg, Ni^{++}, Ag^+, Na^+, Sr^{++}, Sn^{++}, Zn^{++}	30 35
14	Phosphotungstic acid; a 5% aqueous solution	White amorphous precipitate	0,4	0,3	(a) NH_4^+, Ba^{++}, Cd^{++}, Cs^+, Pb^{++}, Hg, Rb^+, Ag^+, Sr^{++}, Tl^+	Al^{+++}, Sb^{+++}, As, Bi^{+++}, Ca^{++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Li^+, Mg^{++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Na^+, Sn^{++}, Zn^{++}	17 31

[35] *N. Schoorl*, Z. analyt. Chem. 48, 603 (1909).

No.	Reagent and Conditions	Result with Potassium	L. C. mg./ml.	L. I. γ	Ions giving positive test	Ions giving negative test	Ref.
15	Picric acid, a saturated 50% alcohol solution diluted with an equal volume of glycerine	Long yellow needles. Fig. 6	0,4	0,2	(a) NH_4^+, Rb^+, Tl^+ (b) Sb^{+++}, Bi^{+++}, Cs^+, Sn^{++} Fig. 7	Al^{+++}, As, Ba^{++}, Cd^{++}, Ca^{++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Pb^{++}, Li^+, Mg^{++}, Mn^{++}, Hg, Ni^{++}, Ag^+, Na^+, Sr^{++}, Zn^{++}	20 22 24
16	Picrolonic acid	Poorly-formed needles	3,2	1,0	(a) NH_4^+, Pb^{++}, Rb^+, Na^+ (b) As, Sb^{+++}, Ba^{++}, Bi^{+++}, Ca^{++}, Cd^{++}, Cs^+, Cu^{++}, Co^{++}, Mn^{++}, Hg^{++}, Ni^{++}, Ag^+, Sn, Sr^{++}, Tl^+, Zn^{++}	Al^{+++}, Cr^{+++}, Li^+	23 (p. 72)
17	Silicotungstic acid; a 10% aqueous solution	Colorless radiating rods; few appear as short stocky pointed rods. Fig. 8	0,8	0,1	(a) NH_4^+ (b) Cs^+, Hg_2^{++}, Rb^+, Tl^+ Fig. 9	Al^{+++}, Sb^{+++}, As, Ba^{++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Ca^{++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Pb^{++}, Li^+, Mg^{++}, Mn^{++}, Hg^{++}, Ni^{++}, Na^+, Ag^+, Sr^{++}, Sn^{++}, Zn^{++}	12

18	Sodium-lead-cobaltous hexanitrite (special preparation; see article by *Sergienko*)	A micro-crystalline precipitate, appearing yellow from dilute and brownish-green from concentrated solutions	0,01	0,005	(a) NH_4^+, Cs^+, Li^+, Rb^+, Tl^+ (b) As, Sb^{+++}, Ca^{++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Mg^{++}, Ag^+, Sn^{++}	Al^{+++}, As^{+++}, Ba^{++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Ca^{++}, Pb^{++}, Mn^{++}, Hg, Ni^{++}, Sr^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Cu^{++}	[14] [27]
19	Sodium-lead-nickelous hexanitrite (see 18)	Very small light yellow squares. Fig. 10	0,16	0,05	(a) NH_4^+, Cs^+, Rb^+ (b) Sb^{+++}, As, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Li^+, Ag^+, Sn^{++}, Tl^+	Al^{+++}, Ba^{++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Ca^{++}, Co^{++}, Cu^{++}, Pb^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Hg, Ni^{++}, Na^+, Sr^{++}, Zn^{++}	[36]
20	Sodium 5-nitro-6-chloro-*m*-toluenesulfonate; a saturated aqueous solution	Clusters of long colorless finely acicular needles; grow broader. Fig. 11	0,02	0,001	(a) NH_4^+, Ba^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, Pb^{++} (b) Sr^{++}	Al^{+++}, Sb^{+++}, As, Bi^{+++}, Cd^{++}, Cs^+, Cr^{+++}, Co^{++}, Cu^{++}, Mn^{++}, Fe^{+++}, Hg, Ni^{++}, Ag^+, Sn^{++}, Na^+, Zn^{++}, Li^+, Rb^+, Tl^+	[37]
21	Tartaric acid with sodium tartrate; 9% of the acid and 1% of the sodium salt in water	Short prisms, thin rectangular plates and tablets	2,3	1,0	(a) Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+ (b) Ba^{++}, Pb^{++}, Ag^+	Al^{+++}, Sb^{+++}, As, Bi^{+++}, Ca^{++}, Cd^{++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Li^+, Mg^{++}, Mn^{++}, Hg, Ni^{++}, Na^+, Sn^{++}, Sr^{++}, Zn^{++}	[17] [30] (p. 13) [35]

[36] *J. Kisser*, Pharmaz. Presse **28**, Nr. 5, 2 (1923); Chem. Abstr. **17**, 1812. — [37] *H. Davies* and *W. Davies*, J. chem. Soc. (London) **123**, 2976 (1923). — [38] *L. Winkler*, Z. angew. Chem. **26**, 208 (1913).

No.	Reagent and Conditions	Result with Potassium	L. C. mg./ml.	L. I. γ	Ions giving positive test	Ions giving negative test	Ref.
22	2,4,6-Trinitro-*m*-cresol in a saturated aqueous solution	Long yellow rods, some branching at end in flower-like sprays. Fig. 12	1,6	0,4	(a) NH_4^+, Cs^+, Rb^+, Ag^+, Na^+, Tl^+ (b) Bi^{+++}, Sb^{+++}, Sn^{++}	Al^{+++}, As, Ba^{++}, Cd^{++}, Ca^{++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Pb^{++}, Li^+, Mg^{++}, Mn^{++}, Hg, Ni^{++}, Sr^{++}, Zn^{++}	12
23	2,4,6-Trinitroresorcinol (styphnic acid); a saturated aqueous solution	Clusters of acicular needles from concentrated solutions, thin yellow plates from dilute solutions. Fig. 13	0,16	0,03	(a) Ag^+, Na^+ (b) As, Sb^{+++}, Ba^{++}, Bi^{+++}, Cs^+, Fe^{+++}, Mn^{++}, Hg, Rb^+, Sr^{++}, Sn^{++}, Tl^+. Fig. 14	NH_4^+, Al^{+++}, Cd^{++}, Ca^{++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, Pb^{++}, Li^+, Mg^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}	12
24	*Wikul*'s reagent (special preparation)	Very small golden-yellow rosettes Fig. 15	0,04	0,01	(a) NH_4^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+ (b) As, Cd^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Hg, Ag^+	Al^{+++}, Sb^{+++}, Ba^{++}, Bi^{+++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Pb^{++}, Li^+, Ni^{++}, Na^+, Sr^{++}, Sn^{++}, Zn^{++}	33
25	Zirconium sulfate; an 8% aqueous solution	White amorphous precipitate	2,35	1,0	(a) As^{+++++}, Sn^{++} (b) Ba^{++}, Pb^{++}, Ag^+, Sr^{++}	Al^{+++}, NH_4^+, Sb^{+++}, As^{+++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Ca^{++}, Cs^+, Cr^{+++}, Co^{++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Li^+, Mg^{++}, Mn^{++}, Hg, Ni^{++}, Rb^+, Na^+, Tl^+, Zn^{++}	34 9 39

[39] *A. Rosenheim* and *P. Frank*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 812 (1905).

potassium (L. I. = 1,0 γ). Lead, barium, strontium, and silver ions, of course, formed insoluble sulfates with the reagent. Arsenic and stannous ions also yielded amorphous precipitates. The remainder of the ions studied gave no precipitate. The reagent proved quite unsatisfactory for microscopic tests.

Reagents of Group III

26. *Alizarin:* The gelatinous red precipitate obtained by addition of a relatively large volume of potassium containing solution to a 0,5% solution of alizarin (red) S has been explained by *Germuth* and *Mitchell*[40] as being due to a p_H change of the solution. To quote them, the precipitate is "produced by a progressive hydrolysis superinduced by dilution".

27. *Ammonium Molybdate:* According to solubility tables potassium molybdate[41] and potassium tungstate[42] are very soluble. Although the abstract journals and the Tables of Reagents[2] indicate that *Gaspar y Arnal*[30] reported that ammonium molybdate and sodium tungstate yielded precipitates with potassium, no such statement could be found by us in his original articles. In fact, he definitely states that no precipitates are obtained by adding potassium ions to solutions of these reagents.

Using our standard procedure, no precipitates were formed with a 5% aqueous solution of ammonium molybdate and solutions containing aluminum, ammonium, arsenic, bismuth, calcium, cesium, cobalt, chromium, lithium, magnesium, manganese, nickel, potassium, rubidium, sodium, strontium, tin, and zinc ions. Amorphous precipitates were obtained with antimony, barium, cadmium, copper, iron, lead, mercury, silver, and thallium ions.

28. *2,6-Dinitrophenol:* The potassium salts of 2,6-dinitrophenol and p-nitrophenol are formed[12] only under too special conditions to merit their use as test forms.

29. *p-Nitrophenol:* (See 2,6-Dinitrophenol.) No precipitates were formed by addition of a saturated solution of p-nitrophenol in 2% sodium hydroxide to solutions containing arsenic, antimony, bismuth, potassium, and tin. Amorphous precipitates formed with solutions of aluminum, barium, cadmium, calcium, cobalt, chromium, copper, iron, manganese, mercury, nickel, silver, strontium, and zinc ions. Ammonium and cesium as well as magnesium and rubidium ions formed thin rectangular yellow tablets. A few small yellow rods were obtained with thallium.

30. *Sodium Tungstate:* (See Ammonium Molybdate.) Negative tests

---

[40] *F. G. Germuth* and *C. Mitchell*, Amer. J. Pharmac., Sci. support. publ. Health **101**, 46 (1929).

[41] *A. Seidell*, Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, vol. I, New York 1919, p. 541.

[42] International Critical Tables, vol. 3, New York 1928, p. 92.

resulted on addition of a 5% aqueous solution of sodium tungstate to solutions of ammonium, arsenic, cesium, lithium, magnesium, potassium, rubidium, and sodium ions. Amorphous precipitates were formed by aluminum, antimony, bismuth, cadmium, cobalt, chromium, copper, iron, lead, manganese, mercury, nickel, silver, tin, and zinc. Small colorless rosettes were obtained with calcium and strontium. Barium formed colorless cigar-shaped crystals, usually singly. On scratching the slide, thallium yielded hexagons and poorly formed trapezoids.

Summary

Data on the efficiency, specificity, and sensitivity of thirty reagents for the microscopic identification of potassium have been compiled. The limiting concentration and the limit of identification have been determined in every instance. Interferences caused by elements which commonly accompany potassium have been investigated for most of the reagents. Some remaining work on potassium as well as the study of the other alkali metals are under way.

Zusammenfassung.

Der vorliegende Bericht ist der erste einer Reihe über vergleichende Untersuchungen betreffend die Eignung verschiedener vorgeschlagener Reagenzien für die Erkennung von metallischen Kationen durch mikroskopische Reaktionen. Dreißig Reagenzien für den Nachweis von Kalium wurden studiert. Drei Gruppen wurden unterschieden. Die erste Gruppe umfaßt jene Reagenzien, deren Verhalten in der Literatur bereits genau beschrieben ist. Die Empfindlichkeit dieser Reagenzien wurde nachgeprüft, etwaige fehlende Daten bestimmt und die gesammelten Ergebnisse in Tabelle I übersichtlich zusammengestellt. Für die Reagenzien der zweiten Gruppe konnten vergleichbare Angaben über Spezifität und Empfindlichkeit im allgemeinen nicht in der Literatur gefunden werden. Die Grenzkonzentration und die Erfassungsgrenze wurden unter Benutzung von 0,03-ccm-Tropfen der Probelösung und der Reagenslösung ermittelt. Der Ausfall der Reaktion wurde innerhalb dreier Minuten vom Mischen der Tropfen bestimmt. Auch das Verhalten der Reagenzien gegenüber jenen Kationen, die in der Regel das Kalium begleiten, wurde untersucht. Die gewonnene Kenntnis ist in übersichtlicher Weise in Tabelle II zusammengefaßt und charakteristische Reaktionsbilder sind in 15 Mikrophotographien dargestellt. Die Reagenzien der dritten Gruppe: Alizarin S, 2,6-Dinitrophenol, p-Nitrophenol, Ammoniummolybdat und Natriumwolframat, wurden für den Nachweis des Kaliums als ungeeignet befunden. Ihre Aufnahme in die Literatur als Kaliumreagenzien ist auf Mißverständnisse zurückzuführen.

Résumé *(W).*

L'article ci-dessus est le premier d'une série relatant des essais concernant la possibilité d'utilisation de différents réactifs proposés pour l'identification de cations métalliques par les réactions microscopiques. On a étudié trente réactifs pour l'identification du potassium. On distingue trois groupes. Le

premier comprend les réactifs dont le comportement a déjà été décrit avec exactitude dans la littérature. Leur sensibilité a été contrôlée, les valeurs manquantes recherchées et on a rassemblé dans la tabelle I les nouvelles données. En ce qui concerne les réactifs du deuxiéme groupe, on n'a pas trouvé dans la littérature, des indications sur la spécificité et la sensibilité. La limite de perceptibilité et la limite de dilution ont été déterminées en prenant des gouttes de 0,03 ccm. de la solution d'essai et de la solution du réactif. On a décrété que s'il ne se produit rien pendant les trois minutes qui suivent la préparation du mélange, la réaction est négative. On détermine aussi le comportement des réactifs vis-à-vis des cations qui, en règle générale, accompagnent le potassium. Les résultats obtenus sont résumés d'une façon concise dans la tabelle II et les réactions caractéristiques ont été présentées sur 15 microphotographies. Les réactifs du troisième groupe: Alizarine S, dinitro-2,6-phénol, p-nitrophénol, molybdate d'ammonium et tungstate de sodium ne sont pas utilisables pour l'identification du potassium. Leur prise en considération dans la littérature comme réactifs du potassium est erronée.

Aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Szeged, Ungarn. Vorstand: Prof. Dr. *A. v. Kiss*.

Beiträge zur Tüpfelreaktion des Cupri-Ions.

Von

E. A. Kocsis und R. Horvai.

(Eingelangt am 17. Mai 1940.)

Tetrabromphenolphthalein-Natrium löst sich in Wasser mit violetter Farbe recht gut. Die wäßrige Lösung liefert mit Cupri- und Ferri-Ionen einen an Ferrihydroxyd erinnernden rotbraunen, mit Mercuro-Ionen einen grünlichgelben und mit Mercuri-Ionen einen sich sehr schwer absetzenden gelblichweißen Niederschlag.

Wir konnten beobachten, daß auch bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von Cupri-Ionen diese Reaktion stattfindet, und schlossen daraus, daß Tetrabromphenolphthalein-Natrium, das als Reagens bereits verbreitete Verwendung findet,[1] auch als Tüpfelreagens sehr geeignet wäre.

Unsere Versuche zeigten, daß das Tetrabromphenolphthalein-Natrium lediglich zum Nachweis der Cupri-Ionen ein geeignetes Tüpfelreagens darstellt, da der Nachweis der Ferri-Ionen schon durch ihre Eigenfarbe sehr gestört wird, Mercuro- und Mercuri-Ionen aber einen so hellen Niederschlag geben, daß dieser Farbton bei einer $^1/_{100}$ n-Konzentration nicht mehr sicher wahrgenommen werden kann.

Zur Ausführung der Versuche wendeten wir Cuprisulfatlösungen verschiedener Konzentration an, von denen je 1 Tropfen, d. i. 0,025 ccm, auf Schleicher-Schüllsches Filterpapier Nr. 598 geträufelt wurde. Sobald der Tropfen aufgesaugt war, ließen wir sofort 1 Tropfen einer 0,2%igen wäßrigen Tetrabromphenolphthaleinnatrium-Lösung[2] auf das Papier träufeln. Das Bild erschien sofort in Form eines ockergelben Fleckes, der bei Raumtemperatur oder über einer Mikroflamme ohne wesentliche Veränderung getrocknet werden konnte, doch zeigte sich der über der Flamme getrocknete Fleck etwas dunkler gefärbt. Die Bilder waren 1 Monat lang unverändert haltbar.

---

[1] Mercks Reagenzienverzeichnis. Darmstadt.

[2] Merckscher Präparat: Tetrabromphenolphthalein-Natrium für röntgenologische Zwecke.

Bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen entsteht ein sehr helles Bild. Man kann es dann am zweckmäßigsten im durchfallenden Licht beobachten, da es so am sichersten erkennbar ist.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist folgende: *Erfassungsgrenze*: 0,25 γ Kupfer (in 0,025 ccm); *Grenzkonzentration*: 1:100000.

Den Verlauf der Reaktion bzw. die Entwicklung des Tüpfelbildes stören folgende Ionen:

Kationen: $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$;

Anionen: OH', CO_3'', CN', CrO_4'', $[Fe(CN)_6]''''$, $[Fe(CN)_6]'''$ und J.

In Anwesenheit von Aluminium-Ionen geben Cupri-Ionen mit dem Reagens keine Reaktion. Ferri-, Chromat-, Ferrocyan- und Ferricyan-Ionen stören durch ihre Eigenfarben. In Gegenwart von Hydroxyl-, Carbonat- und Cyan-Ionen bleibt die violette Farbe der wäßrigen Reagenslösung unverändert bestehen, wodurch die Erkennbarkeit der Farbe des Tüpfelbildes unsicher wird.

Der Verlauf der Reaktion bzw. die Entwicklung des Tüpfelbildes wird durch folgende Ionen nicht gestört:

Kationen: $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$; $Hg^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ stören ebenfalls nicht, trotzdem sie mit Tetrabromphenolphthalein-Natrium einen Niederschlag geben;

Anionen: Cl', Br', NO_3', SO_4'', PO_4''', BO_3''' und B_4O_7''.

Der Nachweis des Kupfers läßt sich auch mit einer ammoniakalischen Kupfersalzlösung durchführen, doch müssen wir hierzu bemerken, daß in diesem Falle das Bild nur dann erscheint, wenn der Ammoniak bereits verflüchtigt ist. Dieser Vorgang kann aber sehr beschleunigt werden, wenn man das Papier über einer Mikroflamme trocknet; das Bild kommt dann fast sofort zum Vorschein.

Zusammenfassung.

Kupfer kann durch eine Tüpfelreaktion mit 0,2%iger wäßriger Tetrabromphenolphthaleinnatrium-Lösung bis zu 0,25 γ gut bestimmt werden.

Résumé *(W)*.

Le cuivre peut être bien déterminé par une réaction à la touche avec une solution aqueuse à 0,2% de sodium-tétrabromephénolphtaléine et ceci jusqu'à 0,25 γ.

Aus der medizinischen Universitätsklinik Greifswald.
Direktor: Prof. Dr. *G. Katsch.*

Photometrische Mikrobestimmung der Kohlehydrate.

Von

H. G. Krainick.

(Eingelangt am 7. Juni 1940.)

In der biochemischen Analytik pflegt man allgemein die Kohlehydrate — nach ihrer Hydrolyse zu niederen Zuckern — *reduktometrisch* zu bestimmen. Der Reduktionswert wird vorzugsweise durch Titration ermittelt; daneben aber machen einige wenige Verfahren Gebrauch von der Möglichkeit einer colorimetrischen Bestimmung des Reduktionsvermögens. So mißt z. B. *W. Neuweiler*[1] die Reduktionsgröße des zu bestimmenden Zuckers an der Menge Berlinerblau, das sich aus Ferricyanid und dem zum Ferrosalz reduzierten Ferrisulfat gebildet hat. Neben solchen oder ähnlichen *indirekten* colorimetrischen Methoden, die sich nicht auf eine für die Kohlehydrate spezifische Farbreaktion gründen, steht aber auch der Weg einer *direkten* Farbbestimmung der Kohlehydrate offen. Besonders gut eignet sich die charakteristische Farbreaktion von *H. Molisch*[2] und *L. v. Udránszky*[3] wegen ihrer Empfindlichkeit und Spezifität für eine colorimetrische Mikrobestimmung der Kohlehydrate. Diese Reaktion tritt bekanntlich beim Umsatz der Kohlehydrate mit konz. Schwefelsäure und α-Naphthol auf und beruht auf der Bildung von Furfurol, das sich mit Phenolen zu intensiven Farbstoffen kondensiert. Demzufolge wird die Reaktion nicht nur von allen Hexosen, Di- und Polysacchariden (einschließlich der Cellulose), sondern auch von den Pentosen und der Glukuronsäure in entsprechender Stärke gegeben. Von den im biologischen Milieu in Frage kommenden Substanzen reagieren nur Harnstoff, Eiweiß sowie l-Ascorbinsäure — im Höchstfalle zu 1% — mit. Cholesterin und Milchsäure bewirken eine blaßgelbe Verfärbung, die indessen bei der photometrischen Auswertung

[1] *W. Neuweiler*, Z. exper. Med. **90**, 534 (1933).
[2] *H. Molisch*, Mh. Chem. **7**, 198 (1886).
[3] *L. v. Udránszky*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **12**, 358 (1888); **68**, 88 (1910).

der Reaktionsfarbe nicht zu stören vermag. Die Spezifität der Reaktion darf also für analytische Zwecke als völlig ausreichend angesehen werden. Die hohe Empfindlichkeit der Reaktion wird durch die Tatsache gekennzeichnet, daß sich unter optimalen Bedingungen noch 20 γ einwandfrei nachweisen lassen. Die Handhabung der Reaktion selbst zeichnet sich durch Einfachheit, Schnelligkeit und geringe Fehlermöglichkeiten aus. Diese Vorzüge veranlaßten bereits im Jahre 1910 *K. Reicher* und *H. Stein*,[1] eine colorimetrische Bestimmung der Kohlehydrate im Serum auszuarbeiten, nachdem *G. Treupel*[2] einige Jahre zuvor auf gleicher Grundlage eine approximative Bestimmung der Kohlehydrate angegeben hatte. Die Verfasser enteiweißten das Serum nach *P. Rona* mit kolloidalem Eisenhydroxyd, führten die Reaktion mit 2 ccm Serumfiltrat, 10 ccm konz. Schwefelsäure und 0,05 g α-Naphthol (in Substanz!) aus und lasen die Farbwerte im Chromophotometer von *Plesch* ab. In neuerer Zeit hat *J. H. Foulger*[3] die α-Naphtholreaktion zur Bestimmung der Kohlehydrate im Blut, Harn und Liquor unter Verwendung des Spektrophotometers ausgewertet. Als Reagenzien wählte *Foulger* 75%ige Schwefelsäure und 3%ige α-Naphthollösung. Schon früher hatten *Z. Dische* und *H. Popper*[4] versucht, die ursprüngliche Reaktion von *Molisch* und *Udránszky* durch bestimmte Modifikationen (statt α-Naphthol: Indol und Skatol) für die Trennung der verschiedenen Monosaccharide nutzbar zu machen. Nach Abschluß unserer eigenen Versuche wurde uns die Arbeit von *P. Ujsághy*[5] bekannt, der ein photometrisches Verfahren zur Bestimmung der Kohlehydrate im Liquor beschreibt. Trotz ihrer grundsätzlichen Ähnlichkeit ist jedoch diese Methode der unserigen an Empfindlichkeit wesentlich unterlegen.

Das analytische Prinzip.

Die α-Naphtholkonzentration. Als Grundlage für unsere eigene Methode bedienten wir uns ebenfalls der Reaktion von *Molisch* und *Udránszky*. Um die Methode zur Erfassung kleinster Kohlehydratmengen möglichst empfindlich zu gestalten, ermittelten wir zunächst in zahlreichen Versuchen die optimalen Reaktionsbedingungen. Wir begannen mit der Feststellung, welche α-Naphtholkonzentration in dem Reaktionsgemisch die intensivsten und zugleich stabilsten Färbungen bedingt. Die Beantwortung dieser Frage wurde durch die äußerst mangelhafte Wasserlöslichkeit des α-Naphthols erheblich erschwert. Wie auch unsere

[1] *K. Reicher* und *H. Stein*, Verh. Kongr. inn. Med. **27**, 401 (1910).
[2] *G. Treupel*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **16**, 55 (1892).
[3] *J. H. Foulger*, J. biol. Chemistry **92**, 345 (1931).
[4] *Z. Dische*, Biochem. Z. **229**, 169 (1930). — *Z. Dische* und *H. Popper*, Biochem. Z. **175**, 371 (1926).
[5] *P. Ujsághy*, Biochem. Z. **298**, 141 (1938).

eigenen Versuche ergaben, läßt sich die erforderliche α-Naphtholmenge in der hochkonzentrierten Schwefelsäurelösung nicht ganz ohne lösenden Alkoholzusatz anreichern. Aus diesem Grunde bevorzugen fast alle Autoren außer *Reicher* und *Stein*, die α-Naphthol in Substanz anwenden, eine alkoholische Lösung mit einem α-Naphtholgehalt von 3 bis 20%. Bei den höheren Konzentrationen liegt die Löslichkeitsgrenze des α-Naphthols in der schwefelsauren Lösung bedenklich niedrig; so führen z. B. schon 0,2 ccm einer 10%igen alkoholischen α-Naphthollösung, die zu 8 ccm 75%iger Schwefelsäure hinzugefügt werden, zur Ausfällung von weißen α-Naphtholkristallen. Niedere Konzentrationen erlauben dagegen die Zufuhr größerer α-Naphtholmengen. Bei einem Verbrauch von 0,5 ccm Reagens, die mit 2 ccm Kohlehydratlösung und 6 ccm konz. Schwefelsäure umgesetzt werden, genügt — wie Tabelle I zeigt — eine 2%ige α-Naphthollösung, um eine maximale Färbung zu erzeugen; höhere Konzentrationen bewirken keine weitere nennenswerte Farbvertiefung.

Tabelle I. Einfluß der α-Naphtholkonzentration auf die Stärke der *Molisch*schen Reaktion.

α-Naphthollösung (alkoholisch) %	Extinktionskoeffizient (Filter S 57)
0,5	0,284
1,0	0,387
2,0	0,646
2,5	0,658
3,0	0,658

(*Versuchsanordnung:* 2 ccm 25 mg%-ige Glukoselösung und 6 ccm konz. Schwefelsäure wurden in der beschriebenen Weise mit 0,5 ccm alkohol. α-Naphthollösung verschiedener Konzentration umgesetzt. Die Messung der Extinktionswerte erfolgte *sofort* nach Mischung der Reagenzien.)

Da das α-Naphtholreagens sehr wenig stabil ist (bräunliche Verfärbung!), muß es vor jeder Versuchsreihe frisch angesetzt werden.

Die Schwefelsäurekonzentration. Von noch größerer Bedeutung als die optimale α-Naphtholkonzentration erwies sich die richtige Wahl der Schwefelsäurekonzentration. Es ließ sich nämlich zeigen, daß die Empfindlichkeit der Methode allein durch die Einhaltung der optimalen Schwefelsäurekonzentration erheblich gesteigert werden kann. Die von den verschiedenen Autoren verwendeten Konzentrationen schwanken zwischen 60 und 83%. Aus Tabelle II ist der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die *Molisch*sche Reaktion ersichtlich. Bis zu einem Konzentrationsgrad von 50% bleibt die Reaktionslösung völlig farblos; oberhalb dieser Grenze beginnt die Farbentwicklung, die sich mit steigender Konzentration schnell verstärkt, um bei 70% ihr Maximum zu erreichen. Mit weiterer Erhöhung der Konzentration nimmt die Farbintensität wieder allmählich ab. In einem verhältnismäßig breiten Bereich der Schwefelsäurekonzentration macht sich eine Trübung der Farblösung bemerkbar, die — wenn sie auch nur als *Tyndall*phänomen auf-

tritt — eine genaue photometrische Bestimmung unmöglich macht. Die Trübung ist am stärksten bei den niederen Konzentrationsgraden und wird mit wachsender Schwefelsäurekonzentration geringer; beim Optimum

Tabelle II. Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die *Molisch*sche Reaktion.

Schwefelsäure Vol.-%	Extinktionskoeffizient (Filter S 57)	Bemerkung
30	ungefärbt	—
45	„	—
55	0,061	starke Trübung
60	0,471	mäßige Trübung
65	0,943	Tyndallisieren
70	1,041	klare Lösung
75	0,770	Tyndallisieren

(*Versuchsanordnung*: 1 mg Glukose in wäßriger Lösung wurde mit 0,5 ccm 2%iger alkohol. α-Naphthollösung und ansteigenden Mengen konz. Schwefelsäure in der beschriebenen Weise umgesetzt, wobei das Endvolumen stets 10 ccm betrug. Die Messung der Extinktionswerte erfolgte *sofort* nach Mischung der Reagenzien.)

der Schwefelsäurekonzentration von 70% bleibt die Farblösung auch im Lichtkegel der Photometerlampe praktisch ungetrübt. Höhere Konzentrationen lassen dagegen wieder ein zunehmendes Tyndallisieren der Lösungen erkennen.

Als Schwefelsäure wurden die analytisch reinen Präparate der Firmen Merck und Kahlbaum mit einem spez. Gew. von 1,84 verwendet. Unreine Präparate können durch ihren Gehalt an Perschwefelsäure zu störenden Verfärbungen Anlaß geben.

Der quantitative Reaktionsverlauf. Dem Charakter der α-Naphtholreaktion entsprechend wird ihr quantitativer Verlauf weniger durch die Konzentration der Reagenzien als vielmehr besonders durch die *physikalischen Reaktionsbedingungen* bestimmt. Es galt daher, durch eine geeignete Versuchsanordnung die Reaktion so zu lenken, daß bei größtmöglicher Farbentwicklung die strenge Proportionalität zwischen Kohlehydratkonzentration und Farbintensität innerhalb der gewählten Bestimmungsbreite stets erhalten blieb (*Lambert-Beer*sches Gesetz). Die Erfüllung dieses Gesetzes ist zwar für die Photometrie nicht unerläßlich, erleichtert aber die photometrische Eichung und erhöht die Genauigkeit der Bestimmung.

Die α-Naphtholreaktion vollzieht sich nur bei ausreichender Wärmezufuhr. Die zur Reaktion erforderliche Wärme wird bei der Hydratation der konz. Schwefelsäure frei. Wenn man die Hydratationswärme während

des Mischens der Reagenzien vollständig ableitet, bleibt die Farbentwicklung restlos aus. Anderseits nimmt die Farbtiefe mit steigender Wärmetönung der Reaktion erheblich zu. Wenn die Reaktion ganz *ohne Kühlung* durchgeführt wird, treten neben der eigentlichen violetten Reaktionsfarbe unreine Farbtöne auf, die die Photometrie stören können. Es wurde deshalb als zweckmäßig befunden, die Reaktion nicht gleich unter voller Entwicklung der Hydratationswärme zu Ende zu führen, sondern den Reaktionsverlauf zunächst durch Eiskühlung zu verzögern und ihn dann bei Zimmertemperatur allmählich seinen Endpunkt erreichen zu lassen. Durch diese Anordnung wurde außerdem eine Konstanz der Reaktionswärme erzielt, die jegliche wärmebedingte Farbunterschiede als empfindliche Fehlerquelle vermeiden ließ. Wie Tabelle III veranschau-

Tabelle III. Einfluß der Zeit auf den Ablauf der *Molisch*schen Reaktion.

Minuten nach Mischung der Reagenzien	Extinktionskoeffizient (Filter S 57)	Bemerkungen
5	0,670	klare Lösung
15	0,801	„ „
25	0,896	„ „
30	0,932	„ „
35	0,959	„ „
40	0,975	„ „
45	0,983	„ „
50	0,987	„ „
55	0,991	„ „
60	1,000	Tyndallisieren!

(*Versuchsanordnung:* 2 ccm 25 mg%ige Glukoselösung wurden mit 0,5 ccm 2%iger alkohol. α-Naphthollösung und 6 ccm konz. Schwefelsäure in der beschriebenen Weise umgesetzt. Die Messung der Extinktionen erfolgte in regelmäßigen Zeitabständen bis zur Konstanz der Werte, während die Farblösungen bei Z.-T. stehen blieben.)

licht, streben die Extinktionskoeffizienten nach etwa 30 minutenlangem Stehen der Farblösungen bei Zimmertemperatur einem konstanten Endwert zu. Am Endpunkt der Farbreaktion — nach 45 bis 50 Minuten — erweist sich das *Lambert-Beer*sche Gesetz innerhalb eines Bestimmungsbereiches von 1 bis 25 mg% Kohlehydrate als ausnahmslos erfüllt.

Schließlich ist auch die Wahl des *Reaktionsgefäßes* nicht belanglos, da sowohl die Mischung der Reagenzien wie auch die Kühlung der Reaktion nicht unerheblich von Größe und Form des Gefäßes beeinflußt wird. Besonders gut eigneten sich für unsere Zwecke Erlenmeyerkölbchen von 25 ccm Inhalt aus Jenaer Glas, die gleiche Form und Glasdicke aufwiesen.

Die Photometrie. Die photometrischen Bestimmungen wurden mit dem *Pulfrich*-Photometer der Firma Carl Zeiß durchgeführt.

Die violette Reaktionsfarbe eignet sich wegen ihrer großen Absorptionskraft ausgezeichnet zur Photometrie. Schon schwache Farbtöne bewirken eine verhältnismäßig große Extinktion. Die höchsten Extinktionskoeffizienten konnten, wie aus Tabelle IV ersichtlich ist, mit dem Gelbfilter S 57 erzielt werden. Dieses Filter vermag die Reaktionsfarbe auch bei großer Farbdichte fast völlig zu absorbieren. In unseren Vorversuchen machte sich, wie oben bereits erwähnt, bei der Photometrie ein stärkeres Tyndallisieren der Farblösungen störend bemerkbar. Durch die Wahl einer optimalen Schwefelsäurekonzentration gelang es uns aber, das *Tyndall*-phänomen praktisch ganz zu beseitigen. Da die Mischung der Reagenzien für sich allein bereits eine geringe Gelbtönung verursacht, war es erforderlich, eine Leerprobe als Kompensationslösung in den Vergleichsstrahlengang des Photometers einzuschalten. Unter den üblichen Versuchsbedingungen benützten wir gewöhnliche Küvetten von 10 bis 20 mm Schichtdicke. Die Empfindlichkeit der Methode läßt sich aber noch steigern, wenn man statt der normalen Küvetten sog. Kleinküvetten verwendet, die bei gleicher Schichtdicke einen bedeutend geringeren Inhalt besitzen.

Tabelle IV. Verhalten des Extinktionskoeffizienten bei verschiedenen Spektralfiltern.

Spektralfilter	Extinktionskoeffizient
S 47	0,216
L 3	0,250
S 50	0,286
L 2	0,348
S 53	0,362
S 57	0,568

(*Versuchsanordnung:* 2 ccm 25 mg %ige Glukoselösung wurden mit 0,5 ccm 2%iger alkohol. α-Naphthollösung und 6 ccm konz. Schwefelsäure in der beschriebenen Weise umgesetzt. Die Messung der Extinktionswerte erfolgte *sofort* nach Mischung der Reagenzien unter Verwendung *verschiedener* Spektralfilter.)

Die photometrische *Eichung* wurde mit reinster wasserfreier *Glukose* vorgenommen. Die Eichkurven, auf deren Wiedergabe wir aus Raumersparnis verzichten möchten, verlaufen dem *Lambert-Beer*schen Gesetz zufolge geradlinig. Während die Eichkurven der verschiedenen Mono- und Disaccharide einander in befriedigender Weise entsprechen, weichen die Eichwerte der Polysaccharide, z. B. der Stärke und des Glykogens, um einige Prozente von der Theorie ab. Statt die gesuchten Konzentrationen aus der Eichkurve abzulesen, kann man sich auch eines Zahlenfaktors bedienen, mit dem man den jeweilig ermittelten Extinktionskoeffizienten zu multiplizieren hat. Dieser sog. *photometrische Faktor* beträgt nach unserer Eichung 21,2. Es empfiehlt sich aber für jeden, der die Methode handhabt, selbst eine Eichung vorzunehmen, da geringfügige Unterschiede in den Reagenzien oder Reaktionsbedingungen die Eichwerte nicht unerheblich verschieben können.

Das Verfahren.

Reagenzien. Konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84), analysenrein, frei von Perschwefelsäure!

2%ige α-Naphthollösung in 96%igem redestilliertem, unvergälltem Alkohol; *stets frisch zu bereiten!*

Ausführung. Zu je 2 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit fügt man in einem Erlenmeyerkölbchen von 25 ccm Inhalt 0,5 ccm α-Naphthollösung und mischt sorgfältig. Während man das Kölbchen in geneigter Stellung vollkommen *ruhig* hält, läßt man vom Rande aus 6 ccm konz. Schwefelsäure aus einer Vollpipette *vorsichtig* zufließen. Nach Hinzugabe der Schwefelsäure mischt man *sofort* den Inhalt genau 30 Sekunden lang durch gleichmäßig schnelles rotierendes Schwenken des Kölbchens in bereitstehendem Eiswasser. Anschließend läßt man das Kölbchen mit der inzwischen violett gewordenen Flüssigkeit 45 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und photometriert dann in 10 bis 20 mm Schichtdicke unter Verwendung des Gelbfilters S 57 (*Pulfrich*-Photometer der Firma Carl Zeiß). Als Kompensationslösung dient ein genau so ausgeführter Leerversuch, bei dem statt 2 ccm Untersuchungsflüssigkeit 2 ccm Wasser angewendet werden.

Berechnung. Der photometrische Faktor beträgt 21,2. Daraus errechnet sich die Konzentration (c) in der zu untersuchenden Flüssigkeit nach der Formel:

$$c = 21{,}2 \,.\, k \text{ mg\%} \text{ Kohlehydrate (Glukose).}$$

Aus zahlreichen Analysen ergibt sich ein *mittlerer Fehler* von etwa 3%.

Das Anwendungsbereich.

Die photometrische Kohlehydratbestimmung erfaßt alle Pentosen, Hexosen, Di- und Polysaccharide (einschließlich der Cellulose) sowie die Glukuronsäure. Sie eignet sich besonders zur Ermittlung geringer Kohlehydratkonzentrationen in biologischen Flüssigkeiten wie Blut und Liquor. Für die Bestimmung der Gesamtkohlehydrate im Blut haben wir ein einfaches und zuverlässiges Verfahren ausgearbeitet. Da die Proteine und ihre höheren Spaltprodukte die *Molisch*sche Reaktion empfindlich stören, muß das Bluteiweiß vor der eigentlichen Bestimmung entfernt werden. Die meisten Enteiweißungsmittel geben jedoch mit α-Naphthol und Schwefelsäure entweder eine Trübung oder eine Verfärbung. Lediglich die Metaphosphorsäure und die Metallhydroxyde (kolloidales Eisenhydroxyd nach *Rona* und Zinkhydroxyd nach *Hagedorn-Jensen*) führen zu brauchbaren eiweißfreien Blutfiltraten. Am besten für unsere Zwecke geeignet fanden wir das Enteiweißungsverfahren von *Hagedorn-Jensen*. Unter Benützung dieses bewährten Verfahrens gestaltet sich die Blutkohlehydratbestimmung folgendermaßen:

0,2 ccm Fingerbeerenblut werden unter mehrmaligem Nachspülen der Pipette in ein Gemisch aus 5 ccm Zinksulfatlösung und 1 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge (s. Blutzuckerbestimmung nach *Hagedorn-Jensen!*), das sich in einem graduierten Reagensglas befindet, pipettiert. Die kräftig durchgeschüttelte Lösung erhitzt man 3 Minuten in einem siedenden Wasserbad, läßt darnach abkühlen, füllt — falls erforderlich — genau auf 6 ccm auf und filtriert durch ein Filter von 55 mm Durchmesser in ein gewöhnliches Reagensglas. Beim Filtrieren ist streng darauf zu achten, daß keine Filterfasern in das Filtrat gelangen, da Cellulose ebenfalls die *Molisch*sche Reaktion gibt. Je 2 ccm des eiweißfreien Blutfiltrats werden in der oben beschriebenen Weise mit α-Naphthol und Schwefelsäure weiterbehandelt.

Da das Blut auf das 30fache verdünnt worden ist, erhöht sich der photometrische Faktor auf 636. Die Werte der Blutkohlehydrate errechnen sich demnach aus folgender Formel:

$$c = 636 \,.\, k \text{ mg\%}$$

Blutkohlehydrate.

Die an einer größeren Anzahl von *gesunden* Personen vorgenommene Bestimmung des Nüchternwertes ergab im Durchschnitt etwa 90 mg% Blutkohlehydrate. Wie Tabelle V zeigt, stimmen die Normalwerte ziemlich genau mit denen überein, die nach dem Reduktionsverfahren von *Hagedorn-Jensen* gewonnen worden sind. Wenn man aber von dem normalen Gesamtkohlehydratgehalt des Blutes 15 bis 20 mg% für Glykogen und dessen höhere, nicht reduzierende Spaltprodukte (Dextrine) abzieht, dann fällt der colorimetrisch bestimmte Glukosespiegel erheblich unter den, der durch die Reduktionsbestimmung ermittelt wurde. Diese

Tabelle V. Vergleichende Kohlehydratbestimmungen nach dem reduktometrischen Verfahren von *Hagedorn-Jensen* und dem eigenen photometrischen Verfahren.

Diagnose	Kohlehydratbestimmung	
	photometrisch mg %	reduktometrisch mg %
Gesund	83	86
	92	89
	95	104
	92	102
Diabetes mell.	149	141
	134	144
	148	145
	152	150
	165	167
	160	174
	197	195
	191	214
	216	226
	245	261
	254	277
	305	336
Diabetes mell., schocknah	51	69
Asthma bronch. im Insulinschock	44	35
	45	41
	35	39

nicht durch Glukose bedingte „Restreduktion" von etwa 20 mg% Glukoseäquivalent wird von *A. Fujita* und Mitarbeitern[1] auf das Reduktionsvermögen von Glutathion, Harnsäure und Kreatinin zurückgeführt. Die Restreduktionsquote scheint, wie aus Tabelle V weiter zu entnehmen ist, unter pathologischen Verhältnissen mit der Höhe des Blutzuckerspiegels anzuwachsen. Die im Insulinschock gewonnenen niederen Werte entsprechen einander dagegen wieder auffallend genau. Unsere photometrische Blutkohlehydratbestimmung hat sich im klinischen Betrieb als Kontrolle wie auch als einfacher Ersatz für die umständlicheren Reduktionsverfahren als sehr brauchbar erwiesen. In gleicher Weise wie die Blutkohlehydrate lassen sich auch die *Kohlehydrate im Liquor* photometrisch bestimmen.

Sogar für die Nahrungsmittelanalyse hat sich unsere Mikromethode nutzbar machen lassen. Besonders bewährt hat sich die Methode in unserem Forschungsinstitut für Diabetes in Garz auf Rügen bei der regelmäßigen Prüfung kohlehydratarmer Getränke auf ihren Kohlehydratgehalt. Die dabei nach einem Makroverfahren wiederholt vorgenommenen Vergleichsanalysen bestätigten die Zuverlässigkeit der Mikromethode.

Zusammenfassung.

Es wird eine photometrische Mikromethode zur Bestimmung der Kohlehydrate beschrieben.

Die Methode beruht auf der charakteristischen Farbreaktion, die die Kohlehydrate mit konz. Schwefelsäure und α-Naphthol geben (*Molisch*sche Reaktion).

Durch die Wahl optimaler Reaktionsbedingungen wurde die Empfindlichkeit der Reaktion so gesteigert, daß sich noch 25 γ Kohlehydrate mit ausreichender Genauigkeit quantitativ bestimmen lassen.

Die Methode, die sich durch Einfachheit und Zuverlässigkeit auszeichnet, eignet sich besonders für die Mikrobestimmung von Kohlehydraten in biologischen Flüssigkeiten wie Blut und Liquor.

Résumé *(W)*.

On décrit une microméthode photométrique pour la détermination des hydrates de carbone.

La méthode repose sur la réaction colorée caractéristique que donnent les hydrates de carbone avec l'acide sulfurique concentré et l'α-naphtol (réaction de *Molisch*).

Grâce au choix des meilleures conditions, la sensibilité de la réaction a été poussée de telle sorte que l'on peut encore déterminer quantitativement avec une précision absolue 25 γ d'hydrates de carbone. Le procédé qui se distingue par sa simplicité et sa sûreté, se prête particulièrement à la microdétermination des hydrates de carbone dans les liquides biologiques comme le sang et le sérum.

[1] *A. Fujita* und *K. Okamoto*, Biochem. Z. **225**, 368 (1930).

Aus der Medizinischen Universitätsklinik Köln.
Direktor: Prof. Dr. *H. W. Knipping.*

Über das Verhalten einiger 2,4-Dinitrophenylhydrazone im Mikroschmelzpunktbestimmungsapparat nach Kofler.[1]

Von

G. Matthiessen und H. Hagedorn.

Mit 12 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Juni 1940.)

Im Rahmen der Untersuchungen unserer Klinik[2,3] über die chemische Seite des Sauerstoffmangels wurden zur Gewinnung einer Übersicht über die normalerweise ausgeschiedenen flüchtigen Carbonylverbindungen große Mengen Harn durch Destillation angereichert und die Konzentrate mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in salzsaurer Lösung (1 g auf 480 ccm 3 n-Salzsäure) versetzt. Bezüglich der Einzelheiten über die Aufarbeitung, Trennung und Identifizierung der Kondensationsprodukte wird auf die aus gemeinsamer Arbeit mit dem organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Aachen (Vorstand Prof. Dr. *P. Lipp*) entstandene Veröffentlichung von *G. Matthiessen, M.* u. *P. Lipp* und *W. Vorwerk*[4] und auf diejenige von *G. Matthiessen* und *H. Thoene*[5] verwiesen.

Bei diesen Untersuchungen, die aus äußeren Gründen zu einem vorläufigen Abschluß gebracht werden mußten, stellte sich heraus, daß einerseits die Trennung durch Lösungsmittel, Umkristallisationen und durch die chromatographische Adsorptionsanalyse nicht immer vollständig gelang, und daß anderseits zur Durchführung einer Analyse die Mengen eigenschaftskonstanter Substanzen vielfach zu gering waren. Zur Identifizierung erschienen deshalb vergleichende Mikroschmelzpunktbestimmungen als das geeignetste Mittel.[6] Aus diesem Grunde wurden mehrere

[1] *L. Kofler, A. Kofler* und *A. Mayrhofer,* Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Wien-Leipzig 1936.

[2] *H. W. Knipping, A. Koch* und *G. Matthiessen,* Beitr. Klin. Tuberkul. spezif. Tuberkul.-Forsch. **84**, 447 (1934).

[3] *G. Matthiessen* und *W. Vorwerk,* Z. ges. exp. Med. **96**, 761 (1935).

[4] *G. Matthiessen, M.* u. *P. Lippe* und *W. Vorwerk,* Biochem. Z. **305**, 162 (1940).

[5] *G. Matthiessen* und *H. Thoene,* Biochem. Z. **306**, 161 (1940).

[6] In diesem Zusammenhang interessieren die Ergebnisse neuerer Untersuchungen, die zeigten, daß die Mikrosublimation unter Vakuum (0,2 bis

Hydrazinderivate, die möglicherweise in Betracht kamen, und solche, die nach den Ergebnissen vorliegen konnten, hergestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht. Die Methodik ist aus der einschlägigen Literatur bekannt, erwähnt sei nur, daß, falls nicht anders vermerkt, ein Heiztempo von 4° pro Minute eingehalten wurde und, vor allem, daß die Angaben über Sublimationstemperaturen niemals bindend für die jeweilige Substanz sind, da sie bei ein und demselbem Material starken Schwankungen unterworfen waren.

1. 2,4-Dinitrophenylhydrazone.

Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_7H_6O_4N_4$ (M. G. 210,1); Vergrößerung 80mal:

Aus Äthanol umkristallisierte lange, flache, rötlichgelbe Spieße, aus denen bei 152° kleine Platten mit schrägen Endkanten und Prismen

Abb. 1.

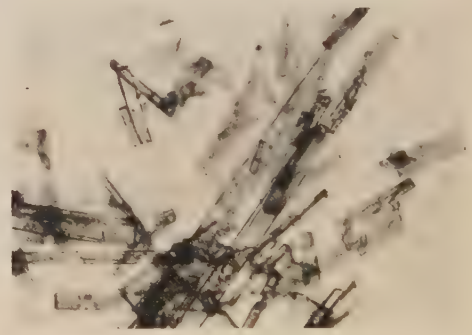


Abb. 2.

heraussublimieren, die sich bis 166° vergrößern (Abb. 1). Bei 164° treten plötzlich auf dem Deckglas Tröpfchen auf. Der Kristall fängt bei 166° zu schmelzen an und erstarrt sofort wieder, wenn er mit den Sublimationskristallen in Berührung kommt. Bei 169° schmelzen sämtliche Kristalle und erstarren bei Abkühlung zu uncharakteristischen Aggregaten.

Acetaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_8H_8O_4N_4$ (M. G. 224,1); Vergr. 80mal:

Aus Äthanol umkristallisierte lange, schmale hellgelbe Platten mit geraden Endkanten (Abb. 2). Ab 145° bilden sich auf dem Deckglas feine Tröpfchen. Der Fp. liegt bei 165,5 bis 167°. Nach dem Abkühlen treten neben den Platten intensiver gefärbte Räutchen auf, und zwar hauptsächlich aus den Tröpfchen auf dem Deckglas. Bei jedem Schmelzen

---

0,4 mm) wahrscheinlich von Bedeutung für die Trennung gerade dieser Substanzen sein wird.

und Erstarrenlassen wächst die Zahl der Räutchen, während die der Platten abnimmt. Nach Erhitzen auf 175° erstarrt das gesamte Material zu Räutchen (Abb. 3). Diese schmelzen bereits bei 160°, wahrscheinlich wegen der geringeren Dicke der einzelnen Kristalle.

Aceton-2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_9H_{10}O_4N_4$ (M. G. 238,1):

Aus Äthanol umkristallisierte gelbbraune Nadeln, dazwischen einige hellgelbe rhombische Platten. Bei 105° tritt eine Sublimation feiner Nadeln und Plättchen auf, der bei 119° eine Bildung von Tröpfchen folgt. Bei 123° schmelzen einige Nadeln, um sofort wieder zu erstarren, bei 125° schmelzen sämtliche Nadeln und bei 127° auch die Platten. Abkühlung läßt sämtliches Material uncharakteristisch erstarren.

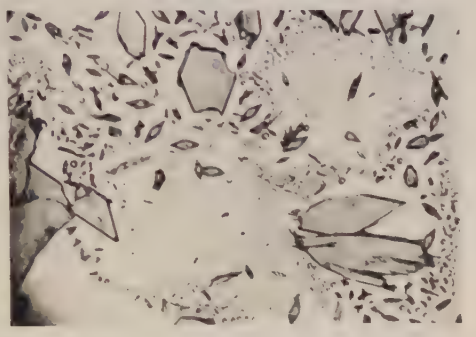


Abb. 3.

Propionaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_9H_{10}O_4N_4$ (M. G. 238,1): Vergr. 80mal:

Aus Äthanol umkristallisierte intensiv orangerote Prismen mit schrägen Endkanten. Bei 122° tritt eine Sublimation feinster Nädelchen ein, die sich bei Erhöhung der Temperatur zu kurzen gedrungenen und schmalen langen gelben Plättchen mit geraden Endkanten umwandeln (Abb. 4). Gleichzeitig bilden sich Tröpfchen auf dem Deckglas. Die Schmelze tritt bei 154° ein, während die Sublimationskristalle um 2° höher schmelzen. Die Substanz erstarrt bei Abkühlung hauptsächlich zu schmalen Platten mit geraden Endkanten neben uncharakteristischen Aggregaten.

Abb. 4

Brenztraubensäure-2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_9H_{10}O_6N_4$ (M.G. 270,1); Vergr. 80mal:

Hellgelbe, zum größten Teil sechseckige Tafeln, die aus Äthanol umkristallisiert sind (Abb. 5). Bei 198° erscheinen kleine Tröpfchen auf dem Deckglas, einige Kristalle verkleinern sich und verschwinden ganz während des Weitererhitzens. Bei 216 bis 218° tritt Schmelzen unter Gasentwick-

lung ein. Ein Teil der Substanz erstarrt beim Abkühlen zu viereckigen Tafeln (Abb. 6), längeres Erhitzen auf 220° zersetzt sie vollständig. Das Hydrazon läßt sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren, und zwar ungefähr im Bereich von 140 bis 160°.[1] Das einmal aus Äthanol-Wasser umkristallisierte Sublimat, unregelmäßig gezackte Nadeln, schmilzt bei 218,5° unter Zersetzung, nachdem vorher bei 190° Tropfen aufgetreten und kleinste, viereckige Plättchen sublimiert sind.

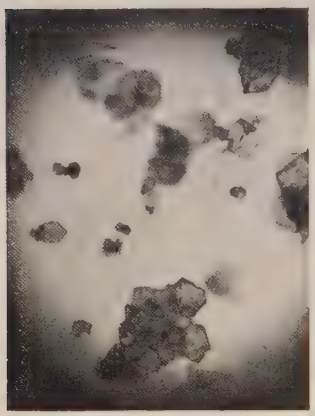


Abb. 5.

Butyraldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{10}H_{12}O_4N_4$ (M. G. 252,1):

Aus Äthanol umkristallisierte hellgelbe unregelmäßige Tafeln, dazwischen intensiv gelbrot gefärbte Nadeln mit teilweiser Zwillingsbildung. Die Nadeln schmelzen bei 106°, um sofort wieder zu erstarren. Die Platten machen denselben Prozeß durch, wenn auch nicht so klar erkennbar. Die endgültige Schmelze tritt bei 121° ein. Während des Abkühlens entstehen uncharakteristische Aggregate.

Abb. 6.

Abb. 7.

Isobutyraldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{10}H_{12}O_4N_4$ (M. G. 252,1): Vergr. 80mal:

Lange schmale, rötlichgelbe Platten mit geraden Endkanten. Ab 140° tritt Sublimation feiner Plättchen mit teilweiser Zwillings-

[1] Betreffs der angewandten Sublimationsapparatur s. *G. Matthiessen, M. u. P. Lipp* und *W. Vorwerk*, a. a. O.

bildung ein (Abb. 7). Ab 158° zeigen sich feine Tröpfchen, die langsam größer werden. Bei 183,5 bis 185° setzt die Schmelze ein. Beim Erstarren treten neben langen hellgelben Platten mit geraden Endkanten intensiv rötlichbraun gefärbte Räutchen und sechseckige Kristalle auf (Abb. 8). Längeres Erhitzen auf 197° ändert nichts an diesem Verhalten.

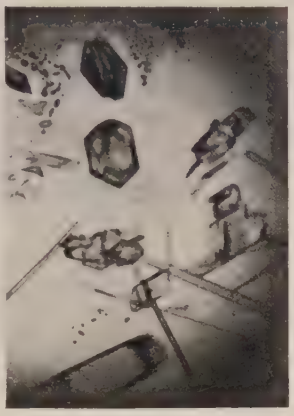


Abb. 8.

Isovaleraldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{11}H_{14}O_8N_8$ (M. G. 266,1):

Aus Äthanol umkristallisierte hellgelbe unregelmäßige Tafeln und gelbrote schmale Platten mit geraden Endkanten. Die Tafeln schmelzen bei 120° und erstarren sofort, um dann mit den Platten zusammen bei 124° endgültig zu schmelzen. Vorher findet eine geringe Bildung feiner Tröpfchen auf dem Deckglas statt. Das Material erstarrt uncharakteristisch.

Capronaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{12}H_{16}O_4N_4$ (M. G. 280,2):

Feine gelbe, in Häufchen angeordnete Nadeln, aus Äthanol umkristallisiert, die bei 188° glatt schmelzen und nach Abkühlung uncharakteristisch erstarren.

2. Bis-2,4-Dinitrophenylhydrazone.

Methylglyoxal-2,4-Dinitrophenylosazon, $C_{15}H_{12}O_8N_8$ (M. G. 432,2):

Aus Pyridin umkristallisierte kleinste, gebogene braune Nädelchen, dazwischen einige gelbbraune schmale Plättchen mit geraden Endkanten, die sich ab 250° dunkel färben. Bei 298° schmelzen kleinste Kristalltrümmer, während die größeren Kristalle bei 308° unter Zersetzung schmelzen. Im Hochvakuum sublimiert die Substanz ab 190° unzersetzt. Der Fp. des einmal aus Pyridin umkristallisierten Materials liegt bei 310°. Wesentliche Strukturänderungen zeigen sich nicht.

Glycerinaldehyd-2,4-Dinitrophenylosazon, $C_{15}H_{13}O_9N_8$ (M. G. 449,2):

Aus Pyridin umkristallisierte kleinste, gebogene gelbbraune und gerade, etwas derbere braune Nadeln. Die kleinen Kristalle schmelzen bei 301°, die größeren bei 306° unter Gasentwicklung.

Die Substanz läßt sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren. Das einmal aus Pyridin umkristallisierte Sublimat besteht aus kleinen braunen Nadeln, die zum Teil aufgespleißt sind und bei 140° ein in sich gekörneltes Aussehen annehmen. Ab 280° sublimieren kleinste Nädelchen, die sich bei Steigern der Temperatur vergrößern. An den Kanten und

Spitzen der Kristalle sprießen ebenfalls kleine Nadeln hervor. Bei 315,5° schmilzt das Material unter Zersetzung.

Diacetyl-2,4-Dinitrophenylosazon, $C_{16}H_{14}O_8N_8$ (M. G. 446,2); Vergr. 250mal:

Aus Pyridin umkristallisierte braune, violette Oberflächenfarbe aufweisende Nadeln, die seitliche Ausläufer besitzen. Daneben finden sich einige fünfeckige, in der Grundfläche gebogene Anwachskristalle (Abb. 9).

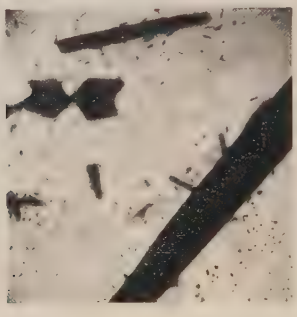


Abb. 9.

Abb. 10.

Ab 270° sublimieren kleinste Kristalle, die zum Teil aus Nädelchen mit Zwillingsbildung bestehen. Bei 310° bekommen die ursprünglichen Nadeln Quersprünge und färben sich langsam dunkel. Bei 326° treten

Abb. 11.

Abb. 12.

an den Kanten der Kristalle Schmelztröpfchen auf, die Sublimationskristalle färben sich erst über 340° dunkel. Sehr schnelles Anheizen läßt das Material unter Gasentwicklung bei 335—338° schmelzen.

Die Substanz sublimiert im Hochvakuum ab 210° unzersetzt und zeigt nach Umkristallisieren aus Pyridin dieselben Eigenschaften wie oben beschrieben.

Succindialdehyd-bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{16}H_{14}O_8N_8$ (M. G. 446,2); Vergr. 250mal:

Die Kristallform ist sehr wechselnd. Zahlreiche Umkristallisationen aus Pyridin ergaben kleine hellgelbe Prismen mit Zwillingsbildung, in Büscheln angeordnete braungelbe Nadeln und eigenartig gebogene, durchscheinende gelbe dreischenkelige Kristalle (Abb. 10). Die Substanz färbt sich ab 274° dunkel und schmilzt bei 278,5 bis 280° unter Zersetzung. Im Hochvakuum sublimiert sie langsam und unzersetzt bei etwa 220°. Wesentliche Änderungen in den Eigenschaften sind nicht zu beobachten.

Acetonylaceton-bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{18}H_{18}O_8N_8$ (M.G. 474,2); Vergr. 80mal:

Kleine hellgelbe Nadeln und Platten mit teilweiser Zwillingsbildung; dazwischen einige derbere rotbraune Nadeln und dreieckige Kristalle mit langen Ausläufern (Abb. 11 u. 12). Die Substanz färbt sich ab 200° etwas dunkler, ein Auftreten feiner Tröpfchen auf dem Deckglas zeigt sich bei 255°. Schmelze mit Gasentwicklung tritt bei 259° ein.

Sublimation im Hochvakuum findet ohne Zersetzung ab 210° statt. Die Eigenschaften des einmal aus Pyridin umkristallisierten Materials zeigen keine Abweichungen von denen der Ausgangssubstanz.

Zusammenfassung.

1. Die Eigenschaften einiger 2,4-Dinitrophenylhydrazone werden mitgeteilt.

2. Bei allen untersuchten Substanzen, mit Ausnahme der Derivate der Brenztraubensäure, des Capronaldehyds und des Glycerinaldehyds, zeigte sich Di- bzw. Polymorphismus, der entweder vor oder während des Untersuchungsganges oder nach dem Abkühlen zu beobachten war.

3. Ferner wurde festgestellt, daß neben Hydrazonen auch Hydrazonsäuren und Osazone bzw. Bishydrazone im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar sind.

4. Nach den bisher gemachten Erfahrungen (*Matthiessen*, *Lipp* u. *Lipp*, *Vorwerk*, a. a. O.) sind diese Eigenschaften der 2,4-Dinitrophenylhydrazone so charakteristisch, daß sie zur Identifizierung aus Harn gewonnener Kondensationsprodukte wesentlich beitragen.

Résumé *(W)*.

1° Les propriétés de quelques 2,4-dinitrophénylhydrazones sont données.

2° Chez toutes les substances examinées, exception faite des dérivés de l'acide pyruvique, de l'aldéhyde capronique et de l'aldéhyde glycérique,

s'est montré un dimorphisme (respectivement un polymorphisme) lequel a été observé, soit avant, soit pendant le cours des opérations, soit encore après refroidissement.

3° Il a été établi ensuite que non seulement les hydrazones mais aussi leurs acides, les osazones, les di-hydrazones subliment dans le vide poussé sans décomposition.

4° D'après les connaissances acquises jusqu'ici (*Matthiessen, Lipp* et *Lipp, Vorwerk*, l. e.) ces propriétés des 2,4-dinitrophénylhydrazones sont si caractéristiques qu'elles conduisent efficacement à l'identification des produits de condensation obtenus dans l'urine.

Über eine neue spezifische Farbreaktion auf Borsäure.

Von

F. Michel, Luxemburg.

(Eingelangt am 3. Oktober 1940.)

Zum qualitativen Nachweis des Bors bzw. der Borsäure stehen uns verschiedene, teils gute Reaktionen zur Verfügung:

a) Nachweis als Borsäuremethyl- bzw. -äthylester.
b) Nachweis mit Curcumapapier bzw. -tinktur und -leinen.
c) Durch die Flammenfärbung.
d) Mit Chromotrop 2 B (= p-Nitrobenzol-azo-chromotropsäure).
e) Mit Oxyanthrachinonen, speziell Chinalizarin.
f) Nachweis durch Umsetzung des Borsäuremethylesters mit Alkalifluorid.[1]
g) Spektroskopischer Nachweis.
h) Mikrochemischer Nachweis als Kaliumfluoborat (KBF_4).

Die Curcumareaktion auf Borsäure ist wohl die am meisten gebrauchte Reaktion im chemischen Laboratorium, wenn es sich um den Nachweis mehr oder weniger üblicher Mengen handelt.

Die Reaktion wird ausgeführt, indem man die auf Borsäure zu untersuchende salzsaure Lösung mit Curcumaextrakt oder besser mit einer alkoholischen Curcuminlösung 1 : 1000 (natürliches Curcumin aus *Curcuma longa L.* hergestellt; nicht zu verwechseln mit dem im Handel unter demselben Namen als Curcumin oder Brillantgelb in den Preislisten angeführten Anilinfarbstoff bzw. Indikator vom $p_H = 7{,}4$ bis 8,5) auf dem Wasserbade abdampft. Nach dem Eintrocknen entsteht ein brauner Fleck, der mit verdünnten Säuren nicht verschwindet und durch verdünnte Natron- oder Kalilauge schmutzig blauschwarz bis blaugrau gefärbt wird. Die Färbung ist meist abhängig von der angewandten Menge Curcumafarbstoff. Die gleiche Reaktion kann natürlich auch mit Curcumapapier bzw. Curcumaleinen durchgeführt werden.

Die Reaktion ist bequem ausführbar und auch für die meisten Zwecke genügend empfindlich, doch muß sie mit Vorsicht bewertet werden, denn

[1] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. Leipzig 1938. S. 341.

eine große Anzahl anderer Verbindungen, wie salzsaure Lösungen von Zirkon, Titan, Tantal, Niob, Eisen usw., ferner Molybdänsäure, bräunen ebenfalls beim Eindampfen Curcuma.[1] Oxydierende Substanzen: Nitrate, Nitrite, Chromate, Chlorate, höhere Oxyde usw., ferner Jodide verhindern die Curcumareaktion und müssen vor Anstellung der Reaktion entfernt werden. *Treadwell* (a. a. O.) empfiehlt folgende Ausführung der Reaktion: „Man extrahiert einige Schnitzel Curcumawurzel mit Weingeist, bringt 2 bis 3 Tropfen der gelben Lösung in eine Porzellanschale, fügt die auf Borsäure zu prüfende wäßrige Flüssigkeit hinzu, säuert mit Salzsäure an und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Bei Gegenwart von $^2/_{100}$ mg B_2O_3 färbt sich der Rückstand sehr deutlich rotbraun und $^2/_{1000}$ mg geben eine eben noch sichtbare Reaktion (*F. Henz*)."

Ich konnte allerdings bei der so ausgeführten Curcumareaktion auch unter Benutzung von sehr reinen Curcuminlösungen eine so hohe Empfindlichkeit nicht feststellen, auch wenn, statt unmittelbar auf dem Wasserbade einzudampfen, die Reaktionsflüssigkeit bei niedriger Temperatur (ungef. 60° C) verdampft wurde.

F. Emich[2] sagt über die Curcumareaktion folgendes: „Man kann die bekannte Curcumareaktion für mikrochemische Zwecke verwerten, wenn man z. B. Leinenfasern als Träger des Farbstoffes verwendet [Liebigs Ann. Chem. **351**, 429 (1907)]. Das Reagens ‚Curcumaleinen' wird dargestellt, indem man 5 g gepulverte Curcumawurzel mit 10 g Weingeist auskocht, filtriert und die Lösung eindampft. Den Rückstand löst man unter Zusatz von etwas Soda in einigen Kubikzentimetern 50%igem Weingeist, kocht auf und trägt ungebleichte Leinenfasern ein. Nach dem Herausnehmen preßt man zwischen Papier, legt in stark verdünnte Schwefelsäure und wäscht mit Wasser. Das Reagens soll von schön dottergelber Farbe sein. Bei der Anwendung verfährt man wie mit Lackmusseide, d. h. man läßt den Probetropfen, der mit Salzsäure oder Kaliumhydrosulfat angesäuert worden ist, am Fadenende eindunsten. Erweist es sich unter dem Mikroskop (Kondensorbeleuchtung) braun gefärbt, so bringt man es daselbst mit einem Tröpfchen (13%iger) Sodalösung zusammen, worauf sich bei Gegenwart von Borsäure eine *vorübergehende* Blaufärbung einstellt."

Die Flammenfärbung ist, obwohl sehr empfindlich, nicht spezifisch, da viele Verbindungen, wie Kupfersalze, Barium-, Thallium-, Selen- und Halogenverbindungen u. a. m., der Flamme eine ähnliche Färbung erteilen und so die Borsäureflammenfärbung ganz verdecken können. Auch bei Überführen in den Borsäuremethyl- bzw. -äthylester können Halogenverbindungen bei Prüfung der Flammenfärbung störend wirken.

[1] *F. P. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 8. Aufl., Bd. I, S. 343. — *F. Feigl*, a. a. O., S. 339.

[2] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie. 2. Aufl. München 1926. S. 180.

Besser eignet sich der spektroskopische Nachweis durch Feststellung der gelben und grünen Linien 5481, 5440, 5193, 4912, Å.-E. u. a. m.,[1] ferner durch die sehr empfindlichen Linien im Ultraviolett: 2066,4, 2496,8, 2497,7, 3451,2 Å.-E. u. a. m.[2]

Der Nachweis von Borsäure mit Hilfe von Chromotrop 2 B und Oxyanthrachinonen beruht auf der Veränderung von mehr oder weniger sichtbaren Farbtönen, z. B. bei Chinalizarin von Violett nach Blau und bei Chromotrop 2 B von Bläulichviolett nach Grünlichblau. Auch hier stören wie bei der Curcuminreaktion oxydierende Substanzen, ferner auch Fluoride. Durch Reduktion der oxydierenden Substanzen mit festem Hydrazinsulfat kann man deren schädliche Wirkung beseitigen, Fluoride können durch Verflüchtigung als Siliciumtetrafluorid unschädlich gemacht werden.

Der mikrochemische Nachweis der Borsäure[3] beruht auf der Darstellung von Borsäurekristallen auf dem Wege über den Borsäuremethylester und Beobachtung der gebildeten Borsäurekristalle unter dem Mikroskop oder anschließend durch Umsetzung der gebildeten Borsäure in Kaliumfluoborat (KBF_4) und Nachweis der gebildeten Kristalle unter dem Mikroskop. Nach *Behrens* sind auf diese Weise noch 0,1 γ Bor nachweisbar. Auch die Curcumareaktion zum mikrochemischen Nachweis der Borsäure schlägt *Behrens* vor (a. a. O., S. 104).

Der Nachweis der Borsäure durch Umsetzung des Borsäuremethylesters mit Alkalifluorid und Nachweis des gebildeten freien Alkalihydroxydes[4] nach der Reaktion:

$$B(OH)_3 + 4\,KF = K[BF_4] + 3\,KOH$$

ist an und für sich sehr empfindlich, wenn die Vorsicht gebraucht wird, nur sehr reinen Borsäuremethylester, der keineswegs Spuren von Säuren oder Alkalien enthalten darf, bzw. sehr reine Borsäure in Reaktion zu bringen. Der Ester kann in dem bei mikrochemischen Arbeiten üblichen Mikrodestillierapparat[5] in geringsten Mengen dargestellt, der Hydrolyse unterworfen und zu obiger Reaktion verwendet werden. Die dieser Reaktion zur Grundlage dienende Borsäure entsteht durch Hydrolyse des Borsäuremethylesters nach folgender Gleichung:

$$B(OCH_3)_3 + 3\,H_2O = B(OH)_3 + 3\,CH_3OH,$$

so daß die Gesamtreaktion folgendermaßen verläuft:

$$B(OCH_3)_3 + 4\,KF + 3\,H_2O = KBF_4 + 3\,KOH + 3\,CH_3OH.$$

---

[1] *J. Formanek*, Die qualitative Spektralanalyse. 2. Aufl. Berlin 1905. S. 185.

[2] Chemiker-Taschenbuch, 3. Teil. Berlin 1937. S. 405.

[3] *H. Behrens* und *P. D. C. Kley*, Mikrochemische Analyse. 4. Aufl., 1. Teil. Leipzig und Hamberg 1920. S. 103.

[4] *F. Feigl*, a. a. O., S. 341.

[5] *F. Feigl*, a. a. O., S. 155.

Das entstandene freie Alkali kann entweder bei größeren Mengen mit Hilfe von Indikatoren nachgewiesen werden oder, falls nur geringe Borsäuremengen im Untersuchungsmaterial vorliegen, nach der katalytischen Reaktion:

$$2\,Ag^{\cdot} + Mn^{\cdot\cdot} + 4\,OH' = 2\,Ag + MnO_2 + 2\,H_2O.^1$$

Um die Reaktion noch empfindlicher zu gestalten, tüpfelt man den entstandenen schwarzen oder grauen Fleck bzw. die ähnliche Verfärbung mit essigsaurer Benzidinlösung an, wobei durch Blaufärbung auch die geringsten Mengen MnO_2 nachgewiesen werden, die bei obiger Reaktion entstanden sind.

Auf der Suche nach einer empfindlichen und spezifischen Reaktion auf Borsäure ist es mir nunmehr gelungen, die Curcumareaktion so auszubilden, daß der qualitative Nachweis von Borsäure zu einer der einfachsten, empfindlichsten und sichersten Reaktionen wird.

Es wurde gefunden, daß beim Eindampfen von Curcumatinktur bzw. alkoholischer oder wäßriger Lösung von Curcumin mit verschiedenen organischen Säuren durch den Zusatz auch der geringsten Mengen freier Borsäure rote bzw. blaue Farbstoffe gebildet werden.

Dampft man beispielsweise Curcumatinktur oder eine alkoholische Lösung von Curcumin mit etwas Salicylsäure unter Zusatz von Borsäure und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein karmin- bzw. eosinroter Fleck, der sich in einigen Tropfen Alkohol mit eosinroter Farbe löst. Durch Zusatz von verdünntem Ammoniak entsteht eine intensiv kornblumenblaue beständige Lösung.

Diese neue Farbreaktion auf *Borsäure* wird folgendermaßen ausgeführt:

Zu einer Spur freier Borsäure oder einer Spur mit Salzsäure sauer gemachter Boratlösung setzt man 1 bis 2 Tropfen alkoholische 0,1%ige oder bei sehr geringen Borsäuremengen 0,01%ige Curcuminlösung (NB. Curcumin aus *Curcuma longa L.* hergestellt) sowie *einige Tropfen* reinen Alkohol und fügt alsdann eine geringe Menge (Messerspitze) Salicylsäure hinzu, ferner einen Tropfen Salzsäure ($D = 1{,}10$), rührt das Gemisch mit einem Glasstäbchen oder Platindraht in einem kleinen Porzellanschälchen um und dampft auf dem Wasserbade ein.

Bei Gegenwart der geringsten Spuren Borsäure im Untersuchungsobjekt bleibt ein mehr oder weniger intensiv gefärbter Fleck zurück, dessen Farbintensität von der zur Untersuchung gelangten Menge Borsäure und Curcuminlösung abhängig ist. Man löst den Fleck in einigen Tropfen Alkohol und dampft gegebenenfalls erneut auf dem Wasserbade ein, wobei bei nicht allzu geringer Menge der Fleck meist grünlich fluoresciert. Man löst erneut in einigen Tropfen reinem Alkohol und fügt zu der so

[1] *F. Feigl*, a. a. O., S. 279 u. 341.

erhaltenen rosaroten oder roten Lösung einige Tropfen verdünnten Ammoniak ($D = 0{,}96$), wobei sich die Lösung kornblumenblau färbt.

Diese beiden Färbungen sind für Borsäure *spezifisch* und werden durch keine andere von mir geprüfte Substanz hervorgerufen.

Auf Borsäure zu untersuchende organische Substanzen werden durch Erhitzen mit etwas Natriumcarbonat- oder -hydroxydlösung zerstört und die zurückbleibenden Aschen nach folgenden Verfahren auf Borsäure weiter geprüft:

Liegen im Aschenrückstand nur Verbindungen von Alkali- und Erdalkalimetallen vor, so säuert man den Aschenrückstand mit Salzsäure an und führt alsdann die Reaktion wie oben beschrieben nach Zusatz von Salicylsäure und Curcuminlösung aus.

Kommen jedoch im Aschenrückstand noch Verbindungen anderer Metalle vor, so empfiehlt es sich, den salzsauer gemachten Aschenrückstand entweder mit überhitztem Wasserdampf überzudestillieren, das Destillat mit Natriumcarbonat zu neutralisieren und den Verdampfungsrückstand nach dem Ansäuern mit Salzsäure für die oben beschriebene Reaktion zu verwenden.

Spuren von Borsäure werden zur Ausführung obiger Reaktion aus einem Gemisch, das alle möglichen Elemente und Metalle enthält, am besten mittels der Methylesterreaktion isoliert (vgl. die Beschreibung des Verfahrens bei *Behrens-Kley*[1]). Man verfährt am besten folgendermaßen:

In einem Platinlöffel oder einem Mikroporzellanschälchen wird die trockene Substanz mit 1 bis 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure durchgerührt, darnach mit 1 bis 2 Tropfen reinem Methylalkohol befeuchtet und angezündet. Das Reaktionsgefäß setzt man auf eine Glasplatte, während man ein Glas- oder Porzellanschälchen, dessen Innenseite durch Anhauchen befeuchtet worden ist, sofort über den brennenden Borsäuremethylester stülpt, wodurch die bei der Zersetzung freiwerdende Borsäure sich an den Wänden des Schälchens festsetzt. Hat man genügend Material zur Verfügung, so kann man den Versuch noch ein- oder zweimal wiederholen, um die Borsäure anzureichern. Hierauf versetzt man den Schaleninhalt mit 1 bis 2 Tropfen der oben erwähnten Curcuminlösung, einigen Tropfen Alkohol, einer Spur Salicylsäure und 1 Tropfen verdünnter Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Alsdann fügt man wiederum einige Tropfen reinen Alkohol hinzu und verdampft erneut zur Trockne. War in dem Untersuchungsobjekt Borsäure vorhanden, so bleibt ein fluorescierender, intensiv rot gefärbter Fleck zurück, der sich in Alkohol mit roter Farbe löst und nach Zusatz von 1 Tropfen Ammoniak kornblumenblau färbt. Auf weiteren Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Essigsäure wird die Lösung wieder rot gefärbt.

[1] *H. Behrens* und *P. D. C. Kley*, a. a. O., S. 103 u. 104.

Tabelle 1.

Angewandte Säure	Farbe des Fleckes	Farbe mit Ammoniak	Farbe mit Salzsäure
1. Salicylsäure	rot	blau	rot
2. Oxalsäure	rot	gelbbraun	farblos
3. Essigsäure	rot	gelbbraun	farblos
4. Äthylschwefelsaures Natrium	intensiv rot	bräunlich	gelb
5. β-Naphthoesäure	orangerot	blaugrün	rot
6. Mekonsäure	gelb	gelb	hellgelb
7. Sulfosalicylsäure	rot	blau	rosa
8. Phenylessigsäure	schwach gelbrot	schwach gelb	farblos
9. Mandelsäure	rot	blau, bald verblassend	gelb
10. Dithiosalicylsäure	rot	blau	rot
11. Acetylsalicylsäure	orange	schwach grüngrau	orangerot
12. Harnsäure	gelbbraun	rötlichbraun	gelb
13. Glykolsäure	orange	blau, wird sofort schmutzigbraun	gelb
14. Weinsäure	rot	wie bei 13	gelb
15. Citronensäure	rot	blau, haltbar	rot
16. Cyanursäure	rötlich gelb	schwach rötlichbraun	hellgelb
17. Naphthionsaures Natrium	gelbrot	rötlichbraun	hellgelb
18. β-Naphtholdisulfosäure = G-Salz techn. 2 : 6 : 8	gelbrot	schwach gelbbraun	hellgelb
19. β-Naphtholdisulfosäure = R-Salz 2 : 3 : 6	gelbrot	gelbbraun	hellgelbbraun
20. β-Naphtholsulfosäure (*Schaffer*sches Salz) 2 : 6	gelbrot	gelbbraun	hellgelbbraun
21. α-Naphtholsulfosäure (*Neville-Winther*sche Säure) techn. 1 : 4	gelb	schmutziggelbbraun	gelb
22. β-Naphthylaminsulfosäure (*Brönner*sche Säure) 2 : 6	gelbrot	braunrot	hellgelb
23. Anthrachinonsulfosaures Natrium	schwach gelbrot	rotbraun	hellgelb
24. o-Amidobenzoesäure	ziegelrot	bräunlich	braungelb
25. Phenylglycinsäure	gelbbraun	gelbbraun	hellgelb

26. Phenylglycin-o-carbonsäure	gelbbraun	violettbraun, wird gelbbraun	rotorange
27. ω-Cyanmethylanthranilsäure	gelbrot	schmutzigbraun	rötlichgelb
28. o-Phthalsäure	gelborange	braunrot	hellgelb
29. Zimtsäure	gelborange	braun	gelb
30. Diäthylmalonsäure	orangerot	malachitgrün	rosa
31. Bernsteinsäure	gelbrot	braunrot	gelb
32. (Gärungs-) Milchsäure	rot	rein blau, wird bald schmutzigbraun	rötlichgelb
33. Gerbsäure	karminrot	blaugrün	rosa, wird gelb
34. Gallussäure	rosa	dunkelbraun	hellbraun
35. Barbitursäure	gelb	hellbraun	hellgelb
36. Pyrogallussäure	dunkelrot	dunkelblaugrün	rot, wird orange
37. Sulfanilsäure	hellgelbrot	braun	gelb
38. Äpfelsäure	rot	blau, wird sofort braun	gelb
39. Benzoesäure ex res.	orange	braun	gelb
40. Benzoesäure synthetisch, subl.	rotorange	braunviolett	gelb
41. o-Chlorbenzoesäure	karminrot	reinblau	rot
42. Phthalursäure	orangegelb	violettbraun	rötlichgelb
43. Iso-Valeriansäure	rot (fluoresc.)	violettschwarz	orange
44. Propionsäure	rot	violett	orange
45. Fumarsäure	orange	schwach violettbraun	orange
46. Carbaminsaures Äthyl	gelb	braun	gelb
47. Campfersäure	rot	grün	rot
48. Malonsäure	karminrot	reinblau	rot
49. m-Amidobenzoesäure	rötlich	braun	gelb
50. Sulfanilsaures Natrium	rötlich	schmutzigbraun	gelborange
51. Chlorphthalsäure	intensiv orangerot	braungrün	orange

Man kann auch die Reaktion mit dem durch Destillation erhaltenen Borsäuremethylester ausführen. Am besten verfährt man hierbei nach den Angaben *Feigls*, indem man sich des dort beschriebenen[1] Mikrodestillationsapparats bedient.[2] Man kann den überdestillierten Borsäuremethylester alsdann unmittelbar zur Reaktion benutzen. Die Reaktion führt man in diesem Falle folgendermaßen aus: In die Vorlage, die den überdestillierten Borsäuremethylester enthält, fügt man 1 Tropfen destilliertes Wasser, läßt einige Minuten stehen, gießt sodann den Inhalt der Vorlage in ein Porzellanschälchen, fügt 1 oder 2 Tropfen verdünnte Curcuminlösung hinzu, wäscht hierauf die Vorlage mit einigen Tropfen reinem Alkohol aus, fügt diese ebenfalls in die Porzellanschale und dampft nach Zusatz einer Spur Salicylsäure oder Beta-Naphthoesäure ($C_{10}H_7CO_2H$) und Salzsäure, nachdem man umgerührt hat, auf dem Wasserbade ein. Ein zurückbleibender roter Fleck, der in Alkohol mit roter Farbe löslich ist und auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak blau wird, beweist die Gegenwart von Borsäure. Hier anschließend möchte ich bemerken, daß die Nuance der alkalischen bzw. ammoniakalischen Lösung bei Anwendung von Salicylsäure rein kornblumenblau ist, während sie bei Anwendung von Beta-Naphthoesäure mehr grünstichig ausfällt.

Ich habe in diesem Falle die Beta-Naphthoesäure ebenfalls erwähnt, weil diese Säure wie die Salicylsäure reine und haltbare Farbtöne ergibt. Viele von mir untersuchte organische Säuren geben mit Curcuminlösungen und Borsäure ebenfalls Farbreaktionen, doch hat für den Nachweis der Borsäure keine dieser Verbindungen Vorteile gegenüber der Salicyl- und Beta-Naphthoesäure.

Die Empfindlichkeit und Spezifität dieser neuen Borsäurereaktion ist eine sehr hohe. Führt man die Reaktion mit Mikrotröpfchen (bei Anwendung von Salicylsäure oder Beta-Naphthoesäure) in einem Mikroporzellantiegel oder Mikroporzellanschälchen oder auf einer Curcumaleinenfaser oder einem Streifchen Curcumapapier aus und beobachtet die Farbveränderungen, gegebenenfalls unter dem Mikroskop bei Kondensorbeleuchtung, so lassen sich noch gut etwa 0,01 bis 0,02 γ Bor nachweisen.[3]

In der vorangehenden Tabelle gebe ich die Reaktionen der von mir in dieser Richtung untersuchten organischen Säuren an. Die Reaktionen wurden folgendermaßen ausgeführt: Zu der betreffenden Säure fügt man eine Spur Borsäure und etwas Curcuminlösung oder eine alkoholische Curcumalösung 1 : 10 bis 1 : 100, 1 Tropfen Salzsäure und einige Tropfen reinen Alkohol. Nach dem Umrühren dampft man auf dem Wasserbade

[1] *F. Feigl*, a. a. O., S. 155, Abb. 20.
[2] Ebendort, S. 342.
[3] Siehe auch *F. Feigl*, a. a. O., S. 339.

ein. Ist die Lösung verdampft, so fügt man wiederum einige Tropfen Alkohol in die Schale und verdampft abermals. Man stellt die Farbe des zurückbleibenden Fleckes fest, löst ihn in starkem Alkohol, stellt nochmals die Farbe fest und ebenso wieder nach Hinzufügen eines Tropfens Ammoniak zu der alkoholischen Lösung.

Die in der Tabelle aufgezählten Befunde sind nicht vollständig; es wurden nur die mir zur Verfügung stehenden Säuren auf obige Reaktion hin untersucht.

Die Tabelle ließe sich beliebig mit allen bekannten organischen Säuren weiterführen und, falls eine Verbindung aufgefunden werden sollte, die gegenüber der Salicyl- und Beta-Naphthoesäure Vorteile in betreff der Empfindlichkeit aufweisen sollte, so werde ich dies in einer nächsten Veröffentlichung mitteilen. Verschiedene bis jetzt untersuchte Verbindungen, wie o-Chlorbenzoesäure, Sulfosalicylsäure, Dithiosalicylsäure, Zitronensäure usw., geben ebenfalls beständige und verhältnismäßig haltbare Farbänderungen, doch besitzen diese keine Vorteile gegenüber der Salicylsäure, die in großer Reinheit in jedem Laboratorium vorhanden ist: Erfassungsgrenze 0,01 γ Bor.

Zusammenfassung.

Es wurde eine neue, spezifische Farbreaktion auf *Borsäure* aufgefunden, und zwar durch Zusatz einer organischen Säure, vornehmlich Salicylsäure oder Beta-Naphthoesäure, bei der bekannten Borsäurereaktion mit Curcuma. Die sich bildenden Farben zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit Anthocyan bzw. Cyanin, dem Farbstoff der blauen Blumen. Mit verdünntem Ammoniak oder Natriumcarbonat behandelt, werden die erhaltenen Farbstoffe meist blau oder blaugrün und sind bei Abwesenheit von Kohlensäure in dieser Nuance lange Zeit haltbar. Durch Zusatz verdünnter freier Alkalihydroxyde (Natronlauge, Kalilauge) zum erzielten Reaktionsprodukt wird der entstandene Farbstoff meist auch blau bzw. blaugrün bzw. violett, doch sind die so hergestellten Farbstoffnuancen nicht von langer Dauer und verblassen nach kurzer Zeit. Voraussichtlich sind die nach obiger Reaktion entstandenen Farbstoffe phenolartigen Charakters, da die mit verdünntem Ammoniak oder Carbonat erhaltenen reinen Lösungen beim Einleiten von Kohlendioxyd meist als violette Verbindungen ausfallen. Verschiedene der oben erwähnten Farbstoffe, die nach der beschriebenen Reaktion erhalten wurden, eignen sich vortrefflich als Indikatoren und konnten im Laboratorium hergestellt werden.

In einer späteren Arbeit sollen die Eigenschaften dieser Körperklasse genauer beschrieben und ihre Brauchbarkeit für die analytische Praxis untersucht werden.

Die erwähnte Reaktion kann nicht nur als spezifische Borsäurereaktion ausgewertet, sondern mit gleichem Erfolg auch als Reaktion auf *Curcuma* bzw. *Curcumin* benutzt werden. Ebenso lassen sich auch verschiedene *organische Säuren* laut den in der Tabelle aufgeführten Reaktionen einigermaßen differenzieren.

Resumé (*W*).

On a trouvé une nouvelle réaction spécifique de coloration de l'acide borique. Au cours de la réaction connue de l'acide borique avec le curcuma, on ajoute un acide organique, de préférence l'acide salicylique ou bétanaphtoïque. Les couleurs qui se forment ont une certaine ressemblance avec les anthocyanes ou les cyanines, colorants des fleurs bleues. Lorsqu'on les traite avec de l'ammoniaque diluée ou du carbonate de soude, les matières colorantes obtenues deviennent généralement bleues ou bleu-vert; on peut les garder longtemps dans cette teinte en l'absence d'acide carbonique. Lorsqu'on ajoute des hydroxydes alcalins libres, en solution diluée (soude ou potasse caustiques), au produit de réaction obtenu, la matière colorante sera aussi le plus souvent bleue, verte ou violette; cependant ces teintes ne durent pas longtemps et pâlissent rapidement. A première vue ces matières colorantes ont un caractère phénolique puisque les solutions pures obtenues avec l'ammoniaque diluée ou le carbonate, précipitent en majeure partie comme combinaisons violettes, lors du passage d'un courant d'anhydride carbonique. Plusieurs des matières colorantes mentionnées, obtenues par la réaction décrite, sont utilisables comme indicateurs et peuvent être fabriquées au laboratoire. Les propriétés de cette catégorie de corps seront décrites plus en détail dans un travail ultérieur. Cette réaction peut être employée non seulement comme réaction de l'acide borique, mais avec le même succès pour la recherche du curcuma ou de la curcumine. On pourra aussi différencier quelques acides organiques suivant les réactions mentionnées sur la tabelle.

Aus dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Mikrolaboratorium. Chem. Institut der Universität, Heidelberg.

Die mikrochemische Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.

Von

E. Wiesenberger.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. September 1940.)

Die Arbeiten *F. Emichs*[1] und seiner Mitarbeiter *J. Donau* und *F. Pilch*[2] uber die quantitative Bestimmung des Schwefels, der Halogene und des Stickstoffs in organischen Substanzen haben zum erstenmal gezeigt, daß das quantitative Arbeiten mit nur wenigen Milligramm Substanz auch mit organischen Substanzen möglich sei. Damit war der erste große Schritt der damals noch jungen quantitativen Mikroanalyse in das Gebiet der quantitativ-organisch-chemischen Analyse getan. Im Laufe der weiteren Entwicklung fehlte es nicht an Versuchen, die mikrochemischen organischen Analysenmethoden so auszuarbeiten, daß sie bei geringstem Arbeitsaufwand in möglichst kurzer Zeit zum Erfolg führten. In welcher Weise dies gelang, zeigt am besten die überaus große Beliebtheit und Verbreitung der mikrochemischen Arbeitsmethoden.

Zur Bestimmung des Schwefels und der Halogene bedienten sich *F. Emich* und *J. Donau* der *Carius*schen Methode, die mit unwesentlichen Abänderungen auch heute noch nach der *Pregl*schen Ausführungsform vielfach verwendet wird. Obwohl die *Carius*sche Methode sehr gute Ergebnisse liefert, entspricht sie jedoch nicht dem Wunsche nach schneller Erreichung eines Resultates, wobei als hauptsächlichster Mangel die lange Zersetzungsdauer der organischen Substanz im Bombenrohr empfunden wird. Deshalb mag wohl *F. Pregl*[3] eine andere Art der Zerstörung der organischen Substanz gewählt haben und fand diese in der bereits aus der Makroanalyse bekannten Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom. Durch die Anwendung von Platinkontaktsternen, wie auch durch die Schaffung des Perlenrohres war sowohl eine vollständige Zersetzung der Substanz als auch eine quantitative Absorption der in Frage kommenden Verbrennungsprodukte gewährleistet. Die auf dieser Grundlage beruhende Mikrobestimmungsmethode des Schwefels

[1] *F. Emich* und *J. Donau*, Mh. Chem. **30**, 745 (1909).

[2] *J. Donau*, Mh. Chem. **33**, 169 (1912). — *F. Pilch*, Mh. Chem. **32**, 21 (1911).

[3] *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. Berlin 1935. S. 114 u. 142.

und der Halogene nach *F. Pregl* konnte sich in kurzer Zeit ein weit ausgedehntes Anwendungsbereich erobern. Zur Erzielung richtiger Ergebnisse waren jedoch eine vorsichtig geleitete Verbrennung und die dadurch erforderte verhältnismäßig lange Verbrennungszeit Vorbedingung. Besonders ungünstig wirkte sich dieser Umstand bei der Schwefelbestimmung aus. Zur Beseitigung dieses Übelstandes war es daher als großer Fortschritt zu bezeichnen, als das von *W. Grote* und *H. Krekeler*[1] eingeführte Prinzip der rückschlagsicheren Verbrennung von Substanzen im Quarzrohr durch *A. Schöberl*[2] auch zur mikroanalytischen Bestimmung des Schwefels herangezogen wurde. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß die Substanz in einem durch zwei Quarzfilterplatten abgegrenzten Raum eines Quarzrohres rückschlagsicher verbrannt wird und die Verbrennungsprodukte des Schwefels in einer mit einer Filterplatte versehenen und mit Glaskugeln (Quarzstäbchen) beschickten Absorptionsvorlage in 5%iger Wasserstoffsuperoxydlösung absorbiert werden. *B. Wurzschmitt* und *W. Zimmermann*[3] haben einige Mängel der *Grote-Krekeler*schen Apparatur beseitigt und an Hand umfangreicher Untersuchungen übereinstimmend mit *A. Schöberl* die allgemeine und vielseitige Anwendbarkeit dieser Methode festgestellt. Bei dieser wie auch bei der *Pregl*schen Methode läßt sich bei Substanzen, die frei von störenden Elementen sind, die Schwefelsäure titrimetrisch mit großer Genauigkeit bestimmen. *A. Friedrich* und *O. Watzlaweck*[4] gaben sogar ein Verfahren an, nach welchem man den Schwefel der im Perlenrohr verbrannten Substanz auch bei Gegenwart von Stickstoff, Chlor und Brom maßanalytisch bestimmen kann, jedoch bietet diese Methode gegenüber der gravimetrischen Schwefelbestimmung keinen Vorteil. Die Ausführung einer solchen maßanalytischen Bestimmung des Schwefels benötigt 3 bis 4 Stunden und damit ist nicht der Zweck erfüllt, der hauptsächlich bei der Anwendung einer maßanalytischen Bestimmungsmethode erreicht werden soll, nämlich Vereinfachung und Abkürzung der Zeitdauer der Bestimmung.

Die allgemein bestanwendbare Bestimmung des Schwefels ist die gravimetrische und nur dort, wo es irgend möglich ist, bedient man sich der maßanalytischen. Daraus ist der Wunsch nach einer ausschließlichen Bestimmung des Schwefels auf titrimetrischem Wege deutlich erkennbar. Das Schwefeltrioxyd, das als Endprodukt bei allen oxydativen Bestimmungsmethoden auftritt, kann dieser Absicht nicht so allgemein entsprechen, wie dies bei dem Reduktionsprodukt des Schwefels, dem Schwefelwasserstoff, der Fall wäre. Den ersten Schritt, den Schwefel in organischen Substanzen in Schwefelwasserstoff überzuführen, machte *H. Ter Meulen*,[5] indem er die Dämpfe der schwefelhaltigen Substanz im Wasserstoffstrom über glühende Platinkontakte leitete. Der sich dabei bildende Schwefelwasserstoff wurde in Natronlauge, später in essigsaurer Zinkacetatlösung absorbiert, das entstandene Sulfid mit überschüssiger $^1/_{20}$ n-Jodlösung oxydiert und das überschüssige Jod mit einer $^1/_{20}$ n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Die Hydrierungsmethoden von *Ter Meulen* waren als Halbmikro-

[1] *W. Grote* und *H. Krekeler*, Angew. Chem. **46**, 106 (1933).
[2] *A. Schöberl*, Angew. Chem. **50**, 335 (1937).
[3] *B. Wurzschmitt* und *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **114**, 321 (1938).
[4] *A. Friedrich* und *O. Watzlaweck*, Z. analyt. Chem. **89**, 401 (1932).
[5] *H. Ter Meulen*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41**, 112 (1922). — *H. Ter Meulen* und *J. Heslinga*, Neue Methoden der org. chem. Analyse. Leipzig 1927. — *H. Ter Meulen*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 121 (1934).

verfahren entwickelt und es lag nahe, dieses Prinzip auch zu Mikrobestimmungsmethoden heranzuziehen.

Zufriedenstellende Resultate erhielten auf diese Weise *B. Kubota* und *S. Hanai*,[1] deren Verfahren aber infolge zeitraubender und umständlicher Manipulationen für mikrochemische Zwecke nicht entspricht. Brauchbare, wenn auch noch verbesserungsbedürftige Apparaturen zur mikrochemischen Bestimmung des Schwefels beschrieben auch *H. C. Goswami* und *P. B. Sarkar*[2] sowie in neuerer Zeit *M. Masters*.[3] Auch diese Autoren erzielten gute Ergebnisse. Die Anwendbarkeit der Hydrierungsmethoden von *Ter Meulen* auf die Mikroanalyse wurde ferner auch von *A. Lacourt*[4] an einigen von ihr analysierten Substanzen bestätigt.

Trotz der vorliegenden guten Ergebnisse, die auf mikrochemischem Wege bei der Bestimmung des Schwefels mit Hilfe des Hydrierungsverfahrens erzielt wurden, hat sich aber diese Methode als mikroanalytisches Verfahren noch nicht allgemein eingeführt. Es schien mir daher der Mühe wert zu sein, eine Apparatur zu schaffen, die sich vor allem durch große Einfachheit auszeichnet und die in kontinuierlichem Betriebe die Ausführung von Serienanalysen in kürzester Zeit gestattet. Insbesondere muß auch einmal festgestellt werden, ob diese Methode wenigstens annähernd so allgemein anwendbar ist, wie dies zum größten Teil bei den Oxydationsverfahren der Fall ist. In letzter Zeit haben hierzu *W. Theilacker* und *W. Schmid*[5] einen wertvollen Beitrag geliefert, indem sie nach der *Ter Meulen*schen Methode mit einer geeigneten Apparatur eine Reihe von Substanzen verschiedener Verbindungstypen analysierten. Die erzielten Ergebnisse bestätigten die Brauchbarkeit der zur Halbmikrobestimmung des Schwefels angewandten Methode und lassen die Hoffnung einer umfangreicheren Anwendbarkeit dieses Verfahrens aussprechen.

Zur Zeit, als die Arbeit von *W. Theilacker* und *W. Schmid* erschien, war ich gerade mit der Ausarbeitung einer Mikromethode nach dem Hydrierungsprinzip beschäftigt, um vor allem die Gründe kennenzulernen, die einer Einbürgerung dieser grundsätzlich eleganten und schnellen Bestimmungsmethode des Schwefels im Wege stehen. Bei der Entwicklung der Apparatur war ich bestrebt, diese so zu gestalten, daß die Bestimmungen nacheinander in kontinuierlichem Betriebe ausgeführt werden konnten. Für die sichere Absorption des Schwefelwasserstoffs wurde ein besonders für Mikrozwecke geeignetes Absorptionsgefäß geschaffen, das selbst bei schnellem Gasdurchgang volle Absorptionswirkung aufweist.

Nach den Erfahrungen, die im Laufe der Versuche gesammelt wurden,

---

[1] *B. Kubota* und *S. Hanai*, Bull. chem. Soc. Japan **3**, 168 (1928).
[2] *H. C. Goswami* und *P. B. Sarkar*, J. Indian chem. Soc. **10**, 611 (1933).
[3] *M. Masters*, Biochemic. J. **33**, 1313 (1939).
[4] *A. Lacourt*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**, 1367 (1936).
[5] *W. Theilacker* und *W. Schmid*, Angew. Chem. **53**, 255 (1940).

kann gesagt werden, daß sich die Hydrierungsmethode zur Bestimmung des Schwefels für alle jene organischen Substanzen hervorragend eignet, die sich ohne Kohleabscheidung zersetzen und hydrieren lassen. Im Gegensatz zu *W. Theilacker* und *W. Schmid* konnten aber bei stark Kohle abscheidenden Substanzen Schwierigkeiten beobachtet werden. In diesen Fällen kann ein Zusatz von feinverteiltem Platin mitunter Abhilfe schaffen, in vielen Fällen ist aber auch der Platinzusatz ohne jeden Einfluß. Man erhält dann gewöhnlich zu niedrige Resultate. Eine andere Schwierigkeit besteht bei Substanzen, die Metalle enthalten. Der Zusatz von Borax, wie er von *Ter Meulen* und *Heslinga* empfohlen wird, ergab nicht immer zufriedenstellende Ergebnisse.

In Fortsetzung der im folgenden beschriebenen Arbeit soll versucht werden, die hier angeführten störenden Einflüsse zu beseitigen. Ebenso soll an Hand zahlreicher Verbindungstypen erprobt werden, ob sich die Hydrierungsmethode im Vergleich zu den Oxydationsmethoden in den Ergebnissen als gleichwertige, jedoch in der Ausführung als überlegene mikroanalytische Bestimmungsmethode des Schwefels bewährt oder nicht. Darüber soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

Die Apparatur.

Zur Ausführung der Schwefelbestimmung wurde die in den Abb. 1a und 1b dargestellte Apparatur verwendet. Sie besteht im wesentlichen aus dem Supremaxrohr (Quarzrohr) *R*, in dem die Vergasung der Substanz und die Überführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff vorgenommen wird. Der Eintritt des Wasserstoffs und der für die Verdrängung des Wasserstoffs nötigen Kohlensäure sowie der zum Ausglühen des Rohres und der Kontakte erforderlichen Luft erfolgt durch den seitlichen Ansatz *A*, der 10 cm vom Rohrende *E* entfernt in das Rohr *R* einmündet. Für den seitlichen Ansatz *A* sowie für alle Gaszuführungsleitungen wurden 5 mm starke dickwandige Glaskapillaren mit einem Lumen von 2 mm gewählt. Während das Rohrende *E* zur Einführung der Platinkontakte sowie der Substanz dient und daher während der übrigen Zeit der Bestimmung mit einem Gummistöpsel verschlossen bleibt, ist das andere Rohrende zu einem 3 mm starken und 25 mm langen Schnabel *S* ausgezogen. An den Schnabel wird mittels eines imprägnierten Gummidruckschlauches das Absorptionsgefäß *AG* angeschlossen. Das Anschließen des Absorptionsgefäßes kann auch mit Hilfe eines Schliffes erfolgen, doch hat sich im Laufe der Versuche die Schlauchverbindung als einfacher und vorteilhafter erwiesen. Zum Erhitzen des Rohres diente ein aufklappbarer Mikro-Verbrennungsofen mit einer Ofenlänge von 190 mm der Firma W. C. Heraeus G. m. b. H., Hanau a. M. Die Beschickung des Rohres besteht aus drei Platinkatalysatoren K_1, K_2

und K_3, die über die Länge der Glühzone mit kleinen Zwischenräumen verteilt sind. K_1 ist ein gewöhnlicher Platinkontaktstern, wie er bei der Halogen- und Schwefelbestimmung nach *Pregl* verwendet wird. K_2 ist ein aus 2 mm breiten und 0,2 mm starken Platinblechstreifen hergestellter

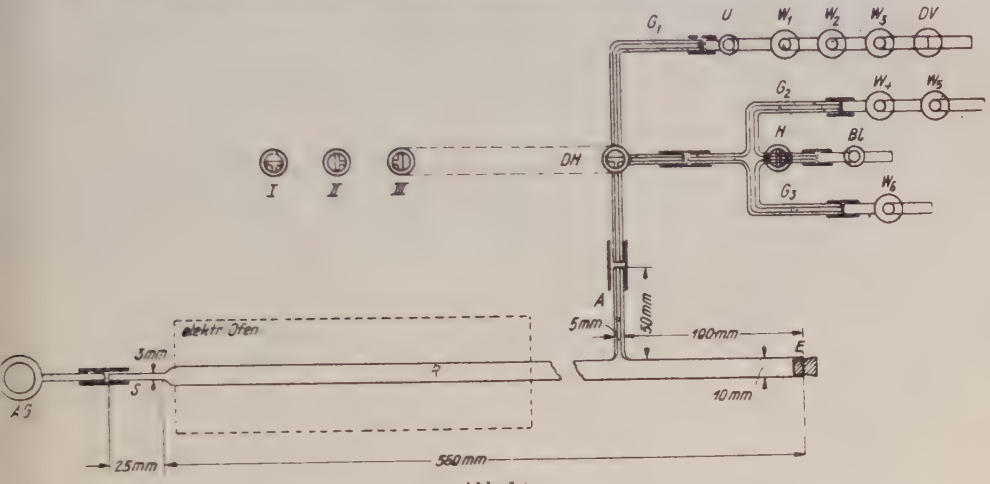


Abb. 1 a.

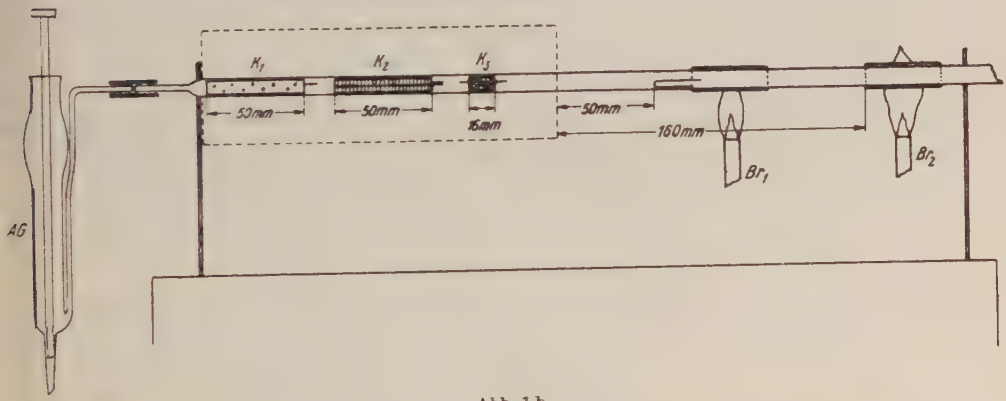


Abb. 1 b.

Katalysator. Die Platinblechstreifen werden über ein Quarzstäbchen von 2 mm Durchmesser so aufgewickelt, daß ein 5 cm langer zylindrischer Körper entsteht. Dessen Durchmesser wird dem Rohrlumen angepaßt, so daß für den Gasdurchgang nur kleine Zwischenräume verbleiben. K_3 ist ein zusammengerolltes feinmaschiges Platindrahtnetz.

Die Gasleitungen G_1, G_2 und G_3 sind mit einem Druckschlauch an das seitliche Ansatzrohr angeschlossen und können durch den Dreiweghahn *DH* mit dem Rohr *R* in Verbindung gebracht werden.

Der Wasserstoff, der einer Druckflasche entnommen wird, gelangt durch die Gasleitung G_1 in das Rohr, nachdem er zu seiner Reinigung die Waschflaschen W_3, W_2 und W_1 durchstrichen hat. W_3 enthält eine schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung, W_2 eine alkalische Kaliumpermanganatlösung und W_1 konz. Schwefelsäure. DV ist ein als Sicherungsmaßnahme eingebautes Quecksilber-Druckentlastungsventil nach *H. O. Hohl*, U ein mit Glaswolle beschicktes U-Rohr, damit Schwefelsäurenebel zurückgehalten werden.

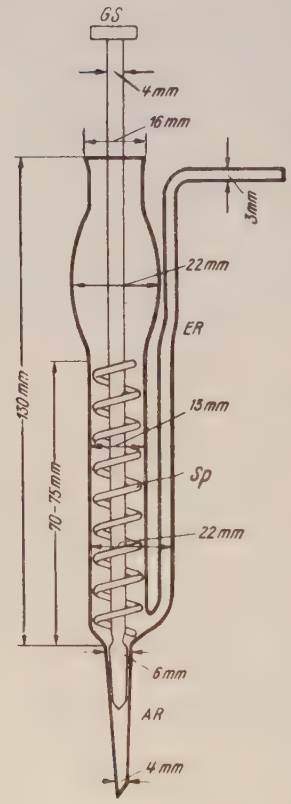


Abb. 2.

Die Kohlensäure gelangt über die Leitung G_2, nachdem sie die Waschflasche W_5 mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und W_4 mit konz. Schwefelsäure durchstrichen hat, in das Rohr.

Die Luft wird einer Druckflasche entnommen, durchstreicht die mit konz. Schwefelsäure beschickte Waschflasche W_6 und gelangt dann in die Gasleitung G_3.

Die Austrittsleitungen der mit Schwefelsäure beschickten Waschflaschen werden vorsichtshalber mit Glaswolle gefüllt, um das Mitreißen von Schwefelsäurenebeln zu verhindern.

Bl ist ein Blasenzähler, dessen Bedeutung weiter unten näher besprochen werden soll.

Für die Absorption des Schwefelwasserstoffs wurde das in Abb. 2 dargestellte Gefäß benutzt, das sich für die Absorption von Gasen sehr gut bewährte und eine einfache verlustlose Überführung der Absorptionslösung in das Titrierkölbchen ermöglichte.

Es ist ein in seinem oberen Teil bauchig erweitertes Gefäß, in dessen Auslaufröhrchen *AR* ein Glasstab *GS* als Schliffstöpsel eingeschliffen ist. Der Glasschliffstopfen führt durch eine Glasspirale *Sp* hindurch, die in das Gefäß lose eingesetzt ist. Der Innen- und Außendurchmesser ist so bemessen, daß die Zwischenräume zwischen dem Glasstab bzw. der Gefäßwand und den Spiralwindungen möglichst klein sind, aber noch eine leichte Beweglichkeit des Glasstabes und der Spirale gewährleisten. Das Einleitungsröhrchen *ER* mündet möglichst nahe der Ansatzstelle des Ausflußröhrchens in das Gefäß ein, damit selbst kleine Flüssigkeitsmengen für die Absorption eines Gases ausgenutzt werden können.

Die Ausführung der Bestimmung.

Vor dem Zusammensetzen der Apparatur werden Rohr und alle übrigen Glasteile mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit Leitungswasser und destilliertem Wasser gewaschen, mit Alkohol gespült und getrocknet. Die einzelnen Teile werden mit Druckschläuchen aneinandergeschlossen, worauf die Apparatur zur Bestimmung bereit ist.

Man führt zunächst die Platinkontakte in das Rohr, wie in Abb. 1 b ersichtlich, ein, schiebt den elektrischen Ofen über das Rohr und beginnt mit dem Erhitzen. Während nun die Kontakte auf die entsprechende Glühtemperatur, die sich zwischen 650° und 700° bewegt, gebracht werden, wägt man in einem Platinschiffchen die Substanz ein. Gleichzeitig leitet man durch das Rohr Kohlensäure (Dreiweghahn in Stellung I, Hahn *H* bleibt geschlossen) und schaltet an den Schnabel des Rohres ein in Abb. 3 gezeichnetes Vorschaltgefäß, das mit wenig Wasser gefüllt ist und beim Umschalten von Kohlensäure auf Wasserstoff das Eindringen von Luft in das Rohr verhindern soll. Bevor man nun auf Wasserstoff umschaltet, öffnet man kurze Zeit das Rohrende *E*, um auch diesen Teil des Rohres von Luft zu befreien. Daraufhin verschließt man das Rohr wieder, stellt durch Schließen des Hahnes am *Kipp*schen Apparat den Kohlensäurestrom ab und öffnet nun das Ventil der Wasserstoffdruckflasche, nachdem man den Dreiweghahn *DH* in die Stellung II gebracht hat. Den Wasserstoff läßt man in rascher Blasenfolge durch das Rohr streichen, so daß es in einigen Minuten mit Wasserstoff vollkommen durchspült ist.

Abb. 3.

Unterdessen hat man das Absorptionsgefäß mit 0,8 ccm einer 20%igen Natronlauge beschickt und schaltet es an Stelle des Vorschaltgefäßes an den Schnabel des Rohres. Man stellt nun mit dem Hahn *H* die Verbindung zwischen dem Blasenzähler und dem Dreiweghahn *DH* her und steigert die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes so, daß die in der Schwefelsäurewaschflasche hochsteigenden Gasblasen rasch aufeinanderfolgen. Der im Rohr erzeugte Überdruck wird durch den Blasenzähler *Bl* aufgehoben, durch den der Wasserstoff entweicht.

Zur Einführung des mit Substanz beschickten Platinschiffchens öffnet man das Rohrende *E*, wobei der Wasserstoffstrom, dem kleinsten Widerstand folgend, seinen Weg dem einzuführenden Schiffchen entgegen zum offenen Rohrende nimmt und so der Luft das Eindringen in das Rohr verwehrt. Es ist auf diese Weise ohne Gefahr einer Explosion möglich, in das mit Wasserstoff gefüllte Rohr bei eingeschaltetem Ofen die Substanz einzuführen, um anschließend sogleich mit der Bestimmung beginnen zu können. Diese Maßnahme trägt wesentlich zur Abkürzung der gesamten Bestimmungsdauer bei. Das Schiffchen wird bis auf 5 cm

an den Ofen herangebracht, worauf das Rohr wieder mit dem Gummistopfen verschlossen wird. Der Wasserstoff, der immer noch mit erhöhter Geschwindigkeit läuft, entweicht wieder durch den Blasenzähler *Bl* und wird erst nach Abdrosselung der Stromgeschwindigkeit und darauffolgendem Schließen des Hahnes *H* über das Schiffchen durch das Rohr und das Absorptionsgefäß geleitet. Der Blasenzähler *Bl* hat also die Aufgabe eines Überdruckventils und verhindert das Überleiten des raschen Wasserstoffstromes über das Schiffchen durch den mit den Platinkontakten beschickten Teil des Rohres. Damit bei der Einführung der Substanz durch den entgegentretenden Wasserstoffstrom keine Verluste auftreten, wird das Platinschiffchen vorher in einen einseitig geschlossenen Platinzylinder eingesetzt. Die den Abschluß bildende Basisfläche des Zylinders ist mit einer Nähnadel mehrmals durchstochen, damit die Substanz beim Verdampfen hindurchwandern kann.

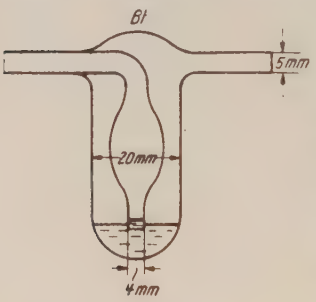


Abb. 4.

Der Blasenzähler *Bl* (Abb. 4) ist mit verd. Schwefelsäure (1:3) so weit gefüllt, daß die Höhe der Flüssigkeitssäule im Blasenzähler geringeren Drucken entspricht als diejenige der Natronlauge im Absorptionsgefäß. Durch diese Maßnahme wird jeder Überdruck im Rohr durch die Betätigung des Blasenzählers aufgehoben.

Nach der Einführung des Schiffchens bringt man den Dreiweghahn *DH* in Stellung III und regelt den Gasstrom so, daß etwa 12 bis 13 ccm Wasserstoff in der Minute den Querschnitt des Rohres durchstreichen. Mit Hilfe einer *Mariotte*schen Flasche stellt man die Anzahl der hochsteigenden Gasblasen fest, die 1 ccm Gas entsprechen, und reguliert dann den Gasstrom nach der jeweilig nötigen Anzahl der aufsteigenden Gasblasen.

Nach der Einstellung der Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes beginnt man mit dem Erhitzen der Substanz.

Zuerst wird der Brenner Br_2 entzündet und der in Abb. 1 b bezeichnete und mit einem Drahtnetz geschützte Teil des Rohres mit voller Flammenstärke erhitzt. Die zweite Drahtnetzrolle, die sich an das Platinschiffchen anschließt, erhitzt man mit einer schwächeren Flamme und rückt langsam im Sinne des Gasstromes vor, so daß man in etwa 20 Minuten mit dem Brenner Br_1 beim elektrischen Ofen anlangt. Nach Beendigung der ersten Vergasung beginnt man mit dem Vorrücken des zweiten Brenners Br_2, der bisher die Aufgabe hatte, das Zurücksteigen von Substanzdämpfen zu verhindern, und durchglüht das Rohr nochmals in 10 Minuten. Nach dieser Zeit erhöht man die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes auf das Doppelte und behält diese Stromgeschwindig-

keit bis zum Schluß der Bestimmung bei. In der 45. Minute vom Beginn des Erhitzens an ist der Schwefelwasserstoff quantitativ aus dem Rohr ausgetrieben und man kann das Absorptionsgefäß abschalten. Eine Minute vor dessen Abschalten verdünnt man die Natronlauge, indem man bis zum Beginn des erweiterten Teiles des Absorptionsgefäßes mit Wasser auffüllt. Daraufhin stellt man den Wasserstoffstrom ab, bringt den Dreiweghahn in die Stellung I und leitet mit der gleichen Geschwindigkeit Kohlensäure durch das Rohr. Nach dem Umschalten auf Kohlensäure nimmt man sofort das Absorptionsgefäß ab und spült anschließend den Inhalt in ein vorbereitetes Titrationskölbchen.

Nach dem Auswaschen des Absorptionsgefäßes leitet man einen raschen Luftstrom durch das Rohr und schaltet den Kohlensäurestrom ab. Während des Luftdurchganges wird das Schiffchen aus dem Rohr genommen: falls sich in dem Rohr ein Beschlag von Kohle abgeschieden haben sollte, wird es rasch durchgeglüht, worauf man wieder auf den Kohlensäurestrom umstellt. Nach 2 bis 3 Minuten langem Kohlensäuredurchgang wird wieder so verfahren wie zu Beginn der Bestimmung.

Die Einwaage für die nächste Bestimmung nimmt man während des zweiten Durchglühens des Rohres und während der Austreibeperiode vor. Auf diese Weise gelingt es, spätestens nach Ablauf einer Stunde bereits wieder mit der nächsten Bestimmung zu beginnen.

Die Absorptionswirkung des Absorptionsgefäßes ist durch die Anwendung der Spirale eine sehr gute. Man achte jedoch darauf, daß die Spirale so gestellt wird, daß die aufsteigenden Gasblasen gleich nach ihrem Eintritt in das Gefäß längs der Spiralenwindungen hochklettern. Der Glasstab soll beim Festdrehen im Schliff etwas befeuchtet sein, da sonst das Öffnen beim Ausspülen des Gefäßes einige Schwierigkeit bereitet.

Das Ausglühen der Kontakte nach jeder Bestimmung ist nur bei Substanzen notwendig, die Kohle im Rohr abscheiden. Bei Substanzen, die sich ohne Kohleabscheidung zersetzen und hydrieren lassen, ist diese Vorsichtsmaßnahme nicht nötig und es genügt, wenn man nach 8 bis 10 Bestimmungen das Rohr mit Luft ausglüht. In diesen Fällen bleibt also das Rohr immer mit Wasserstoff gefüllt und es kann nach Beendigung einer Bestimmung sogleich mit der nächsten begonnen werden.

Eine besondere Wartung der Platinkontakte ist nicht nötig. Man wird aber bei jedem Rohrwechsel oder jeder Rohrreinigung die Kontakte in Königswasser anätzen, glühen und anschließend durch Kochen in verd. Salpetersäure, darauffolgendes Waschen und Glühen reinigen. Mit einem Supremaxrohr lassen sich etwa 200 bis 300 Bestimmungen ausführen.

Die Titration.

Zur Titration wurde eine $^1/_{50}$ n-Kaliumjodatlösung und eine $^1/_{50}$ n-Natriumthiosulfatlösung verwendet. Zum Abmessen der Lösungen wurden die von der Firma P. Haack, Wien, gelieferten Mikrobüretten mit Füllvorrichtung und automatischer Nullpunktseinstellung benutzt.

Die Titerstellung erfolgt über die Natriumthiosulfatlösung mit Kaliumjodat. Man wägt 5 bis 6 mg Kaliumjodat in ein Platinschiffchen ein und bringt dieses samt Substanz in einen Schliff-Erlenmeyerkolben von 100 ccm Inhalt. Das Kaliumjodat wird in 40 ccm destilliertem Wasser gelöst, mit 5 ccm einer 5 n-Schwefelsäure angesäuert und mit 2 ccm einer 10%igen Kaliumjodidlösung versetzt. Nach dem Verschließen des Kölbchens schüttelt man um und läßt 2 Minuten stehen. Nach dieser Zeit spült man den Schliffstöpsel und den Hals des Kölbchens mit wenig destilliertem Wasser ab und läßt die Natriumthiosulfatlösung bis zur schwachen Gelbfärbung schnell zufließen, setzt ungefähr 2 ccm einer 1%igen Stärkelösung zu und titriert vorsichtig auf farblos weiter.

Der Titer der Kaliumjodatlösung wird nun mit Hilfe der Natriumthiosulfatlösung eingestellt. Zu diesem Zweck läßt man etwa 8 bis 9 ccm der Kaliumjodatlösung in den Schliff-Erlenmeyerkolben fließen, ergänzt die Lösung mit destilliertem Wasser auf 40 ccm, säuert mit 5 ccm der 5 n-Schwefelsäure an und fügt schließlich 2 ccm der 10%igen Kaliumjodidlösung hinzu. Man verschließt das Kölbchen, schüttelt um, läßt 2 Minuten stehen und titriert das ausgeschiedene Jod wie vorhin.

Die so eingestellten Lösungen werden nun zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes verwendet, wobei man, wie nachfolgend beschrieben, verfährt.

Vor dem Abschalten des Absorptionsgefäßes läßt man etwa 8 bis 9 ccm der $^1/_{50}$ n-Kaliumjodatlösung in das Titrierkölbchen einfließen, verdünnt mit 10 ccm Wasser, säuert mit 5 ccm 5 n-Schwefelsäure an, gibt knapp vor der Abnahme des Absorptionsgefäßes 2 ccm der 10%igen Kaliumjodidlösung hinzu und schwenkt vorsichtig um. Jetzt löst man das Absorptionsgefäß vom Schnabel des Rohres und stellt es sofort mit der Auslaufspitze in die Jodlösung. Während man das Absorptionsgefäß und das Titrierkölbchen mit der einen Hand hält, hebt man mit der anderen den Schliffstöpsel hoch und läßt unter Umschwenken des Kölbchens die Natronlauge langsam in die Jodlösung einfließen. Anschließend wird das Absorptionsgefäß gründlich mit destilliertem Wasser ausgewaschen, indem man zunächst den Glasstab unter Hochheben rundherum abspült und beiseitelegt. Daraufhin wird das Absorptionsgefäß aus der Jodlösung herausgenommen und abwechselnd Einleitungsröhrchen und Gefäßinneres des öfteren mit 1 bis 2 ccm Wasser durchgespült. Zwischendurch wird auch die Spitze des Auslaufröhrchens

abgespritzt. Zum quantitativen Auswaschen genügen 15 bis 20 ccm Wasser, so daß das Gesamtvolumen der zu titrierenden Lösung 40 bis 45 ccm ausmacht. Zum Schluß spült man noch den Schliff des Kölbchens ab und läßt das verschlossene Kölbchen nach vorsichtigem Umschwenken 2 Minuten stehen. Nach dieser Zeit öffnet man das Kölbchen, spült den Schliffstöpsel und den Schliff des Kölbchens mit wenig Wasser ab und titriert den Jodüberschuß mit $^1/_{50}$ n-Natriumthiosulfatlösung zurück. Hierbei läßt man in einem Zuge unter Umschwenken die Natriumthiosulfatlösung zufließen und setzt erst nach dem Auftreten einer hellgelben Farbe die Stärkelösung zu. Von diesem Punkt an titriert man tropfenweise weiter, wobei man den Umschlag von hellblau auf farblos durch unterteilte Tropfen, die man durch Eintauchen der Bürettenspitze in die Lösung abstreift, herbeiführt.

Die Erkennung des Umschlagpunktes wird durch die Anwesenheit des in der Lösung feinverteilten Schwefels nicht ungünstig beeinflußt. Der Schwefel, insbesondere wenn er in größerer Konzentration vorliegt, was bei Substanzen mit einem Schwefelgehalt von 20% aufwärts der Fall ist, wirkt vielmehr wie ein weißer Hintergrund, auf dem sich der Farbwechsel von hellblau zu farblos gut abhebt. Die Wahrnehmung des Umschlagpunktes kann wesentlich verschärft werden, wenn man das Kölbchen während der Titration gegen ein weißes Papier hält. Diese Maßnahme wirkt sich besonders günstig bei Substanzen mit einem Schwefelgehalt unterhalb von 20% aus.

Nach beendigter Titration wartet man den Bürettennachlauf ab und liest erst dann den Kaliumjodat- bzw. Natriumthiosulfatverbrauch ab. Die Differenz der mit dem jeweiligen Faktor multiplizierten Kubikzentimeter der Kaliumjodat- und der Natriumthiosulfatlösung gibt die Kubikzentimeter $^1/_{50}$ n-Kaliumjodatlösung an, die zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs verbraucht wurden.

Da 1 ccm $^1/_{50}$ n-Kaliumjodatlösung 0,3206 mg Schwefel entspricht, ergibt sich für die Berechnung des Prozentgehaltes an Schwefel:

$$\log \% \, S = \log \text{ccm}^{\,1}{}_{50} \text{ n-}KJO_3 + \log F + (2 - \log \text{Einwaage});$$

$$F = 0{,}3206;$$

$$\log F = 0{,}50596 - 1.$$

In nachfolgender Tabelle sind die Ergebnisse einiger analysierter Substanzen zusammengestellt. Sie zeigen außer der Brauchbarkeit der Apparatur eine verblüffende Übereinstimmung der Werte, die in aufeinanderfolgenden Bestimmungen erzielt wurden. Die Substanzen I bis IV lassen sich alle ohne Abscheidung von Kohle vergasen, hingegen tritt bei der Hydrierung von l-Cystin starke Kohleabscheidung auf, die erst durch einen Zusatz von feinverteiltem Platin vermieden werden kann.

Das Auftreten von zu hohen Resultaten, von denen in der Literatur

mitunter die Sprache ist, konnte nur dann beobachtet werden, wenn die Konzentration der zum Ansäuern benutzten Schwefelsäure unterhalb der 5 n-Säure liegt. Ferner können zu hohe Resultate auftreten, wenn man den Inhalt des Absorptionsgefäßes ohne Umschütteln des Titrierkölbchens zufließen läßt. Hierbei tritt an der Einflußstelle vorüber-

Beleganalysen

Substanzeinwaage in mg	Verbrauch an $^1/_{50}$ n-Kaliumjodat in ccm	S gefunden in %	S berechnet in %	Substanzeinwaage in mg	Verbrauch an $^1/_{50}$ n-Kaliumjodat in ccm	S gefunden in %	S berechnet in %
			I. Sulfonal.				
4,246	3,72	28,09	28,09	4,291	3,75	28,02	28,09
4,417	3,86	28,02	28,09	4,356	3,80	27,97	28,09
4,482	3,92	28,04	28,09	4,486	3,92	28,01	28,09
4,305	3,78	28,15	28,09	4,307	3,77	28,06	28,09
4,480	3,93	28,12	28,09	4,037	3,54	28,11	28,09
4,318	3,79	28,14	28,09				
			II. Trional.				
3,988	3,30	26,53	26,47	4,287	3,53	26,40	26,47
4,530	3,72	26,33	26,47	4,475	3,69	26,44	26,47
3,974	3,27	26,38	26,47	4,562	3,75	26,35	26,47
4,239	3,49	26,39	26,47	4,089	3,37	26,42	26,47
4,049	3,34	26,45	26,47				
			III. Thioharnstoff.				
3,746	4,91	42,02	42,13	4,434	5,81	42,01	42,13
3,558	4,67	42,08	42,13	3,482	4,57	42,08	42,13
3,575	4,70	42,15	42,13	3,280	4,31	42,13	42,13
3,513	4,61	42,07	42,13	3,557	4,66	42,00	42,13
3,932	5,18	42,23	42,13				
			IV. Toluol-2-sulfamid.				
4,291	2,51	18,75	18,74	4,152	2,42	18,68	18,74
4,242	2,48	18,74	18,74	4,491	2,63	18,77	18,74
4,432	2,59	18,73	18,74	4,552	2,66	18,73	18,74
			V. l-Cystin.[1]				
3,897	3,21	26,41	26,69	4,167	3,46	26,62	26,69
3,923	3,27	26,72	26,69	4,748	3,93	26,54	26,69
3,871	3,22	26,67	26,69	4,829	4,00	26,55	26,69
3,643	3,04	26,75	26,69	4,142	3,44	26,63	26,69
4,632	3,83	26,51	26,69	4,642	3,86	26,66	26,69

[1] Unter Zusatz von feinverteiltem Platin.

gehend alkalische Reaktion auf, die einen Jodverbrauch ungesättigter Kohlenwasserstoffe ermöglicht. Bei Anwendung der 5 n-Schwefelsäure und durch Umschwenken des Titrierkölbchens während des Einlaufens der Natronlauge läßt sich diese Fehlerquelle vermeiden.

Reagenzien:

$^1/_{50}$ n-Kaliumjodatlösung: 0,7134 g Kaliumjodat p. a. werden in einem 1000-ccm-Meßkolben in Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt.

$^1/_{50}$ n-Natriumthiosulfatlösung: Bereitung siehe bei *F. Pregl-H. Roth.*[1] Die so bereitete Natriumthiosulfatlösung kann ohne weiteres in Mengen von 5 l hergestellt werden, da sich der Faktor der Lösung bis zum Verbrauch der vorbereiteten Menge nur unwesentlich verändert. Ebenso wenig verändert sich der Faktor der Kaliumjodatlösung, so daß die Überprüfung der Faktoren der beiden Lösungen nur von Zeit zu Zeit zu erfolgen braucht.

10%ige Kaliumjodidlösung;
5 n-Schwefelsäure;
20%ige Natronlauge;
1%ige Stärkelösung: Bereitung siehe bei *F. Pregl-H. Roth.*[2]
Kaliumjodat p. a. von Merck.

Zusammenfassung.

Zur mikrochemischen Bestimmung des Schwefels wird das von *H. Ter Meulen* erstmalig angewandte Prinzip der Hydrierung herangezogen. Hierfür wurde eine einfache, in kontinuierlichem Betriebe benutzbare Apparatur geschaffen. Die Überführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff erfolgt im Wasserstoffstrom unter Anwendung von Platinkatalysatoren, die durch einen aufklappbaren elektrischen Mikroverbrennungsofen der Firma W. C. Heraeus, Hanau a. M., auf eine Temperatur zwischen 650 bis 700° erhitzt werden.

Zur Absorption des entstandenen Schwefelwasserstoffes wird ein gut wirkendes Absorptionsgefäß verwendet, das sich leicht und verlustlos auswaschen läßt.

Die Oxydation des in 0,8 ccm 20%iger Natronlauge absorbierten Schwefelwasserstoffes erfolgt durch eine Jodlösung, die aus $^1/_{50}$ n-Kalium-

[1] *F. Pregl-H. Roth,* Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. Berlin 1935. S. 140.
[2] *F. Pregl-H. Roth,* ebenda. S. 255.

jodat und 2 ccm einer 10%igen Kaliumjodidlösung in schwefelsaurem Medium unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellt wird. Der Jodüberschuß wird mit $^1/_{50}$ n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Die Bestimmung dauert einschließlich Titration etwa 55 Minuten, so daß ungefähr nach Ablauf einer Stunde bereits eine neue Analyse begonnen werden kann.

Im übrigen wird eine genaue Beschreibung der Arbeitsweise gegeben.

Es konnte festgestellt werden, daß die Ergebnisse bei Substanzen, die sich ohne Kohleabscheidung hydrieren lassen, sehr zufriedenstellend sind und eine verblüffende Übereinstimmung aufweisen. Kohleabscheidende Substanzen hingegen geben zu niedrige Resultate, wobei ein Zusatz von Platinmohr nur in vereinzelten Fällen zu richtigen Werten führt. Schwierigkeiten bereiten ferner Metalle enthaltende Substanzen. Die Methode wird auf ihre allgemeine Anwendbarkeit weiter geprüft und es wird in einer späteren Arbeit über die Möglichkeit der Beseitigung von störenden Einflüssen berichtet werden.

Résumé *(W).*

Pour la micro-détermination du soufre on a utilisé le principe de l'hydrogénation établi pour la première fois par *H. Ter Meulen*. On a construit pour cela un appareil simple utilisable au continu. La transformation du soufre en hydrogène sulfuré est faite dans le courant d'hydrogène en employant le platine comme catalyseur. Le micro-four électrique dont la température doit être maintenue de 650 à 700° est construit par la Maison W. C. Heraeus, Hanau am Main.

Pour l'absorption de l'hydrogène sulfuré formé, on doit employer un récipient absorbeur ayant une action efficace et qui peut être lavé facilement sans perte.

L'oxydation de l'hydrogène sulfuré absorbé dans 0,8 cmc. d'une solution de soude caustique à 20%, se fait par une solution d'iode qui a été établie au moyen d'une solution 50me normale d'iodate de potassium et 2 cmc. d'une solution d'iodure à 10% en milieu sulfurique. Le réactif est préparé immédiatement avant l'emploi. L'excès d'iode est titré en retour par une solution 1/50 n de thiosulfate de sodium. La détermination dure, y compris le titrage, environ 55 minutes, de sorte qu'on peut faire une nouvelle analyse chaque heure. En outre, on donne une description exacte du mode opératoire.

On a constaté que lorsqu'il s'agit de substances qui peuvent être brûlées sans séparation de carbone, on obtient des résultats satisfaisants, et une concordance parfaite. Par contre, les substances qui donnent un résidu de carbone conduisent à des résultats trop faibles; l'addition de mousse de platine ne fournit que dans quelques cas des valeurs exactes. Les substances contenant des métaux donnent de la difficulté. On a contrôlé ensuite la méthode pour son utilisation générale. Dans un travail ultérieur on étudiera la possibilité d'obvier aux influences pernicieuses.

Über das Verhalten von Paraffin beim Erstarren.

Von

F. Dangl, Wien.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. November 1940.)

Die Frage der Schmierung im allgemeinen Maschinenbau, in der Feinmechanik und schließlich auch in zahlreichen Fällen der Metallbearbeitung und -behandlung wirft letzten Endes das Problem auf, wie sich die einzelnen Anteile verhalten und welche Teilaufgaben hinsichtlich der jeweils an das Schmiermittel gestellten Forderungen von seinen einzelnen Komponenten übernommen werden.

Abgesehen von der Grundbedingung möglichst stabilen chemischen Verhaltens eines Schmiermittels, das also seinem Aufgabenkreis trotz aller einwirkenden Faktoren möglichst lange in unveränderter Güte gerecht werden soll, treten im wesentlichen drei Hauptforderungen an ein zur einwandfreien Schmierung geeignetes Produkt heran. Diese sind:

1. *Hinreichendes Druckaufnahmevermögen.*

Unter diesen Begriff fallen alle jene Forderungen, die darauf hinauslaufen, das Austreten des Schmiermittels auf Grund seiner spezifischen Eigenschaften zwischen den zu schmierenden, in Ruhe befindlichen, langsam oder schneller bewegten Baustoffen der in Frage stehenden Konstruktion zu vermeiden, wobei auf die Schmiermittelschicht Kräfte verschiedener Art einwirken, denen in ausreichendem Maße entgegengewirkt werden soll.

2. *Hinreichende Schmierfähigkeit.*

Unter diesen Begriff fallen vor allem die praktisch wichtigen Forderungen auf eine Verminderung der Reibung. Hierbei ist zu bemerken, daß auch das Reibungsverhältnis innerhalb der einzelnen Schmiermittelteilchen, die sogenannte innere oder flüssige Reibung, eine wesentliche Rolle spielt, und naturgemäß möglichst gering gehalten werden soll.

3. *Hinreichendes Wärmeleitvermögen.*

Die Aufgabe, die durch Reibung erzeugte Wärme oder die betriebsmäßig an den zu schmierenden oder zu bearbeitenden Flächen durch Wärme-

leitung oder Wärmestrahlung auftretenden, unerwünschten Energieformen durch das Schmiermittel abzuleiten, stellt die dritte Hauptforderung dar.

Ohne hier näher auf die Theorie der Schmierung einzugehen, sei erwähnt, daß naturgemäß die Forderung eines hohen Druckwiderstandsvermögens und einer möglichst niedrigen inneren Reibung einander im Wesen zumindest teilweise entgegenstehende Richtlinien für die Auswahl und Zusammensetzung eines Schmiermittels ergeben. Anderseits beweist die technische Praxis, daß durch Mischung verschiedener Ölsorten, gegebenenfalls durch Verschneiden mit pflanzlichen oder tierischen Ölen zu sogenannten kompoundierten Produkten oder gefetteten Ölen, ja selbst vielfach durch Mischen von schweren Rückstandsölen mit leichten Mineralölen diese Aufgabe hinlänglich gelöst werden kann, wenn auch meist nur auf Grund von Versuchen, die das Verhalten des Gesamtproduktes zeigen, ohne eine Aufteilung der funktionellen und mengenmäßigen Gebiete zu erwägen.

Es ist nun denkbar, daß sich die durch Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffe in einem Schmiermittel gegebenen Anteile im Anwendungsfalle entsprechend dem Aufgabenkreis schichten und funktionell verschiedenartige Aufgaben übernehmen.

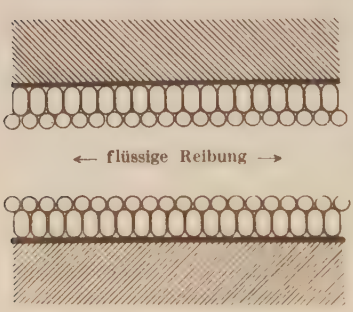


Abb. 1.

Vom Standpunkt der chemischen Beständigkeit sind möglichst geschlossene, also zentrisch orientierte Gebilde vorzuziehen, die durch den Raffinationsprozeß gewonnen werden.

Für die Druckaufnahme hingegen scheinen axial bevorzugte Gebilde besser geeignet, wofür verschiedene Untersuchungen sprechen.

Es ist also denkbar, daß sich bei den praktischen Aufgaben der Schmierung das Schema nach Abb. 1 ergibt.

Diese Ansicht wird auch durch den in der Literatur mehrfach angeführten Orientierungseffekt gestützt.[1]

Es ergibt sich somit die Frage, ob und wie die allfällige Schichtung und deren Verhalten beobachtet werden können, wobei nicht die Gesamtwirkung des jeweiligen Produktes, sondern vielmehr das Verhalten seiner Bestandteile von Interesse ist.

Zu diesem Zwecke hat der Verfasser versucht, das Verhalten von Paraffin aufzuzeigen. Zu diesem Ausgangspunkt der Untersuchungen

[1] Z. VDI 74, 371 (1930).

wurde deshalb gegriffen, weil bereits in einer früheren Veröffentlichung[1] durch Beobachtung im polarisierten Licht wesentlich vorteilhaftere

Abb. 2.

Abb. 3.

Voraussetzungen für eine exakte Ermittlung des Verhaltens gefunden werden konnten.

Eine orientierende Versuchsreihe ergab, daß die auskristallisierenden Individuen bei Paraffin und Stearin am größten, im wesentlichen aber

Abb. 4.

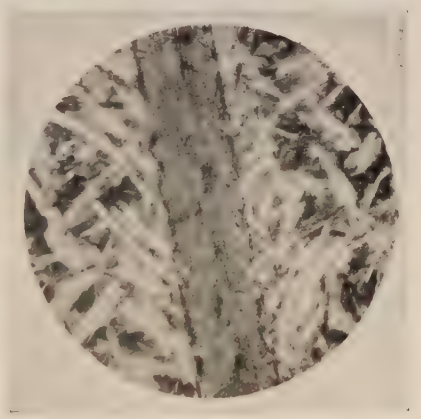


Abb. 5.

die Erscheinungen die gleichen sind, die an den kleineren und feiner verteilten Kristallen des Ceresins, Montanwachses und ähnlicher Produkte beobachtet werden können. Es lag daher nahe, weitere Anhaltspunkte aus dem Verhalten dieses leicht zu beobachtenden und in der Schmier-

[1] *F. Dangl*, Mikrochem. **9**, 333 (1931).

mitteltechnik außerordentlich wichtigen Produktes zu suchen, um später die gewonnenen Erkenntnisse auf die Untersuchung feinkristalliner oder sogar flüssiger Anteile auszudehnen.

Als Ausgangspunkt diente ein Präparat von Handelsparaffin mit einem Schmelzpunkt von 50 bis 52° C, das auf einem Spezialobjektträger unter einem Deckgläschen beobachtet wurde. Das Wesen des Spezialobjektträgers besteht darin, daß die das Präparat tragende Fläche einen von einer tieferliegenden Rille umgebenen Kreis darstellt, dessen Durchmesser geringer als jener des aufliegenden Deckgläschens

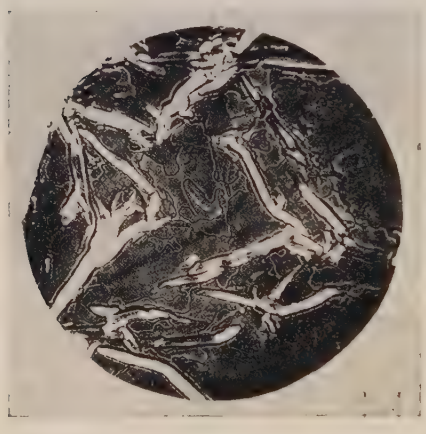


Abb. 6.

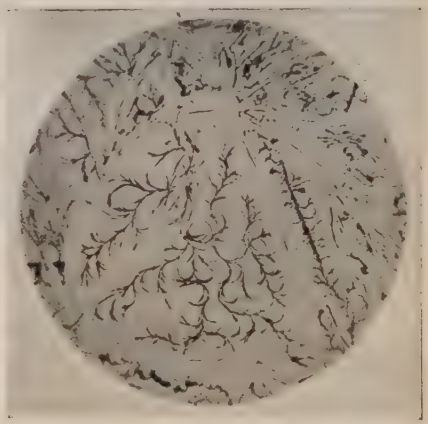


Abb. 7.

ist. Hierdurch wird beim Abschmelzen das überschüssige Material in die Rille abgedrängt und ein Präparat mit gleichmäßiger, der Untersuchungssubstanz entsprechend kleinster Schichtstärke erhalten.

Im durchfallenden Lichte beobachtet, zeigt sich Abb. 2, während bei Einschalten des Polarisators und Analysators die optisch aktiven Anteile durch Aufhellen des sonst dunklen Gesichtsfeldes bei gekreuzten Nikols deutlich hervortreten, wie Abb. 3 erweist.

Die in Abb. 3 dunkel verbliebenen Stellen können mit Sicherheit nur als optisch-inaktiv gekennzeichnet werden, während die Frage, ob es sich hierbei um Luft- oder gegebenenfalls um Flüssigkeitseinschlüsse handelt, noch nicht beantwortet werden kann.

Aus diesem Grunde wurden Anfärbeversuche durchgeführt, wobei es sich zeigte, daß von einer größeren Zahl von Farbstoffen einige weder vom geschmolzenen Paraffin noch von den bei der Erstarrung verbleibenden Flüssigkeitsresten angenommen wurden, während einige andere in geschmolzenem Paraffin löslich waren, aber beim Entstehen der in Abb. 3 gezeigten Kristallindividuen von diesen ausgeschieden wurden

und nur in der umgebenden Flüssigkeit zurückblieben. Dieses Verhalten zeigt Abb. 4.

Es ergibt sich also, daß auch beim Abkühlen des Paraffins auf Zimmertemperatur die beim Erstarren ausscheidenden Grobkristalle von einer Flüssigkeit umgeben bleiben.

Um zur Frage eines Orientierungseffektes Stellung nehmen zu können, bzw. zu untersuchen, wie die Ablagerung bei Anwesenheit einer Metallfläche erfolgt, wurde in ein gleiches Präparat ein Wollastondraht von etwa 0,06 mm Stärke eingelegt und das Paraffin abgekühlt. Die Anlagerung an diesen Draht zeigt Abbildung 5.

Abb. 8.

Diese Präparate wurden durch Abschmelzen des Paraffins und Erstarren in freier Luft bei Zimmertemperatur gewonnen.

Da die Praxis die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Temperaturausgleiches ergibt — der ja naturgemäß auch zu erwarten ist —, und zum Beispiel bei normalen Lageruntersuchungen eine Laufzeit von etwa 90 Minuten bis zur Erlangung des thermischen Gleichgewichtszustandes erforderlich ist, wurden die Versuche auch auf eine langsame Abkühlungsdauer erstreckt. Zu diesem Zwecke wurde das Paraffin auf dem Heiztisch abgeschmolzen und die elektrische Heizung derart eingeregelt, daß nach dem Abschmelzen bis zum Ausschießen der ersten Kristallindividuen eine Zeit von ungefähr 20 Minuten verstrich.

Hierbei ergab sich unter Anwendung eines Farbstoffes bereits eine deutliche Unterscheidung der nach dem Ausscheiden der jetzt viel größer ausfallenden Kristallteile verbleibenden Materialanteile. In Abb. 6, die zur Hervorhebung der großen Paraffinkristalle wieder im polarisierten Licht aufgenommen wurde, zeigt sich eine Farbstoffanreicherung an den Grenzflächen der Kristalle und weiters verschiedene Flüssigkeitsanteile, die teils angefärbt, teils klar bleiben und an den Umschließungslinien wieder eine Farbstoffanreicherung aufweisen.

Ein Übersichtsbild eines derart angefärbten und langsam auf dem Heiztisch abgekühlten Paraffinpräparates zeigt Abb. 7 in ungefähr 80facher Vergrößerung im durchfallenden Licht. Hierbei sind die eigenartig verästelten Anteile die beim langsamen Erstarren im Gegensatz zur raschen Kristallisation den Farbstoff aufnehmenden

kristallinen Gebilde. Dasselbe Präparat bei etwa 170facher Vergrößerung zeigt Abb. 8.

Da beim langsameren Erstarren bei etwas niedrigeren Temperaturen weitere Anteile auskristallisieren, die beim raschen Abkühlen noch flüssig bleiben, die aber im Gegensatz zum Flüssigkeitsrest den Farbstoff aufnehmen, ist der Beweis erbracht, daß es sich hier doch trotz der großen Verwandtschaft und Ähnlichkeit um Anteile handelt, die sich nicht einheitlich verhalten. Überdies ist die Abb. 7 bzw. 8 auch ein Beweis einer dem kritischen Druck entsprechenden Gesetzmäßigkeit im Zusammenhang mit dem flüssigen und festen Aggregatzustand, da zweifellos die Kraftwirkungen der ausfallenden Kristalle beim raschen oder langsamen Erstarren das Verbleiben des Restanteiles in flüssigem Zustande oder aber ein weiteres Ausfallen bewirken.

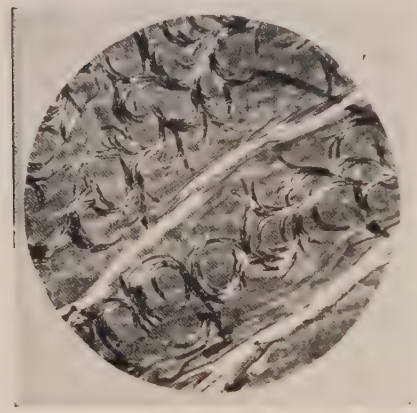


Abb. 9.

Dasselbe Präparat ergab, im polarisierten Licht untersucht, Abb. 9, wobei wieder die erstausfallenden Grobkristalle deutlich als weiße Stäbe zu erkennen sind. Die Form der angefärbten Kristalle zeigt, daß sie nahezu kreisförmige Flüssigkeitsanteile tangential einschließen.

Das tatsächliche Auftreten zentrisch orientierter und axial bevorzugter Materialanteile scheint auf Grund dieser Aufnahmen ziemlich sicher. Ehe auf die Orientierung gegenüber metallischen Begrenzungsflächen näher eingegangen wird, ist zunächst die Untersuchung auf tieferstockende Mineralölprodukte bzw. deren Kenntlichmachung im flüssigen Zustande auszudehnen.

Die weiteren Arbeiten unter Heranziehung der Luminescenzerscheinung zur Kenntlichmachung verschiedener Anteile sowie der Aufnahmen mit infrarotem Lichte zur Aufzeigung der Verteilung sind bereits in Angriff genommen, worüber in Kürze weitere Mitteilungen folgen werden.

Zusammenfassung.

Zur Klärung der Frage einer etwaigen Materialschichtung bzw. -gruppierung chemisch nahe verwandter Stoffe, wie sie z. B. beim Verhalten von Schmiermitteln zu erwarten ist, wurden Versuche angestellt, die diese Gruppierung sichtbar und damit weiteren Beobachtungen zugänglich machen sollten.

Durch Beobachtung im Polarisationsmikroskop konnten beim Verhalten langsam oder rasch zur Erstarrung gebrachten Paraffins unter teilweiser Anfärbung Unterlagen für das Verhalten der Einzelteile dieses C-H-Mischstoffes gewonnen werden, die außer als Ausgangspunkt physikalischer Erforschung des Verhaltens ähnlicher Substanzen vorzüglich als Demonstrationsversuch im naturwissenschaftlichen Unterricht geeignet scheinen.

Résumé *(W)*.

Pour éclaircir la question qui se pose de savoir s'il y a éventuellement stratification ou un groupement de la matière de substances à caractères chimiques analogues, (comme cela se fait par exemple lors du comportement des lubréfiants) on a fait des essais permettant de rendre ces phénomènes visibles et par cela même de susciter d'autres observations.

On a fait une étude du comportement de la paraffine durant son refroidissement lent ou rapide (paraffine partiellement colorée). Cette étude a été faite au microscope polarisant. Elle permet d'établir une base de recherche pour les constituants de ce mélange d'hydrocarbures (la paraffine). Il semble possible de poursuivre des recherches physiques avec des substances analogues. Cependant la paraffine parait être un excellent matériel de démonstration pour l'enseignement scientifique.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

Beiträge zur Mikro-Mineralanalyse.

Von

Friedrich Hecht, Edith Kroupa und **Ivan Thoralf Koss-Rosenqvist.**

(Eingelangt am 3. Mai 1940.)[1]

Vor einiger Zeit wurden von uns Analysen radioaktiver Minerale veröffentlicht,[2] die in Zusammenarbeit mit amerikanischen Geologen[3] zum Zweck geologischer Zeitmessung ausgeführt worden waren. In den darauffolgenden Jahren wurden einige weitere derartige Minerale analysiert, worüber nachstehend kurz berichtet werden soll. Die Analysen dienten zur Ermittlung des geologischen Alters der betreffenden Minerale nach der sog. „Bleimethode",[2] wofür bekanntlich das sog. „Bleiverhältnis" (s. unten) maßgeblich ist.

I. Uraninitanalysen.

Zur Analyse lag ein Kristall des Uraninits von Wilberforce, Ontario, Canada, vor, von dem mittels eines zahnärztlichen Bohrers (mit Diamantspitze) zunächst die äußere braune Kruste entfernt und hierauf vier aufeinanderfolgende Schichten[4] abgetrennt wurden. Die Kruste bestand zu etwa $^1/_3$ aus Kieselsäure. In heißer Salpetersäure (1 : 1) war etwas mehr als die Hälfte der Substanz löslich, wovon wiederum nicht ganz die Hälfte Calciumoxyd entsprach. Sowohl der säureunlösliche als auch der säurelösliche Teil enthielten beträchtliche Mengen Eisen. In dem salpetersäurelöslichen Anteil wurden ferner 0,96% PbO (= 0,89% Pb), 0,51% ThO_2 (= 0,45% Th) und 4,26% U_3O_8 (= 3,61% U) gefunden. Das

[1] Die vorliegende Arbeit wurde zum Zweck ergänzender Angaben nicht in der ursprünglichen, am 24. Mai 1938 eingesandten Form veröffentlicht.

[2] *F. Hecht* und *E. Kroupa*, Z. analyt. Chem. **106**, 82 (1936); Z. anorg. allg. Chem. **226**, 248 (1936); **236**, 181 (1938). — *E. Kroupa*, Mikrochem. **27**, 165 (1939).

[3] Insbesondere mit Prof. *A. C. Lane*, Boston, dem Leiter des „Committee on the Measurement of Geologic Time".

[4] Von je mehreren Millimetern Stärke.

Tabelle 1. Analyse eines Wilberforce-Uraninitkristalls in mehreren Schichten.

	Zone I (äußerste Zone) %	Zone II %	Zone III %	Zone IV (innerste Zone) %
Unlöslicher Rückstand.	2,81	0,47	0,30	0,05
(davon SiO_2)	(1,29)	(0,33)	nicht bestimmt	nicht bestimmt
SiO_2 salpetersäurelöslich	0,12	0,22	0,25	0,24
PbO	9,74$_5$	11,14	11,15	10,78
(Pb)	(9,04)	(10,33)	(10,34)	(10,00)
Al_2O_3	0,62	0,32	0,38	0,42
Fe_2O_3	1,84	0,31	0,25	0,27
MnO	0,20	0,14	0,24	0,11
Seltene Erden	3,83	3,86	4,32	4,51
ThO_2	13,55	15,29	15,19	15,34
(Th)	(11,91)	(13,43)	(13,35)	(13,48)
CaO	4,52	1,19	1,37	1,29
MgO	0,19	0,15	0,25	0,27
U_3O_8	62,32	68,86	68,66	67,58††
(U)	(52,85)	(58,39)	(58,22)	(57,30)††
S (Gesamtschwefel)*	—	—	—	—
H_2O (—110°)	—	—	—	—
Glühverlust (zwischen 110 und 1000°)	1,57	0,49	0,82	0,47
Summe	101,31	102,44	103,18	101,33††
— (PbO—Pb)**	0,70	0,81	0,81	0,78
	100,61	101,63	102,37†	100,55††
$\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th}$	0,158$_2$	0,163$_4$	0,164$_0$	0,160$_9$
$\frac{Pb}{U + 0{,}25 \cdot Th}$***	0,161$_9$	0,167$_3$	0,168$_0$	0,164$_8$
Einwaage in mg:				
für die Hauptanalyse	26,4	26,2	21,3	26,2
für die S-Bestimmung	—	18,9	—	—
für die Bestimmung von H_2O (—110°) und Glühverlust	15,1	17,1	17,3	17,2

* Da in der Zone II bei einer quantitativen Bestimmung kein Schwefel gefunden wurde, wurden die übrigen Zonen nicht darauf geprüft.

** Vgl. *F. Hecht* und *E. Kroupa*, Z. analyt. Chem. **106**, 94 (1936).

*** Ebenda, 85.

† Das Ansteigen der Analysensummen der einzelnen Kristallzonen nach dem Kristallinneren zu geht möglicherweise auf ein Wachsen des UO_2/UO_3-Verhältnisses in dieser Richtung zurück [vgl. *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*, Z. analyt. Chem. **106**, 322 (1936)].

†† Infolge kleiner Verluste bei der Uranbestimmung fiel der Uranwert — und damit auch die Analysensumme — vermutlich etwas zu niedrig aus.

„Bleiverhältnis" $\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th}$ war demnach 0,236,[1] doch entspricht dieser Wert im vorliegenden Fall sicherlich nicht dem geologischen Alter der Mineralkruste bzw. des Minerals, da die Kruste selbstverständlich im Laufe der seit der Entstehung des Minerals verstrichenen Zeit starken chemischen Veränderungen unterworfen war.

Die schichtenweise Analyse des eigentlichen Kristalls zeitigte die in der Tabelle 1 angeführten Ergebnisse.

Tabelle. 2. Analyse des Kristallkernes eines Wilberforce-Uraninits.

	%
Unlöslicher Rückstand ...	1,71
(davon SiO_2)	(0,63)
SiO_2 salpetersäurelöslich ..	0,66
PbO	10,66
(Pb)	(9,90)
Al_2O_3	0,37
Fe_2O_3	1,59
Seltene Erden	6,16
ThO_2	12,47
(Th)	(10,96)
CaO	1,75
MgO	0,37
U_3O_8	66,71
(U)	(56,57)
(UO_2)	(64,17)
CO_2	0,08
P_2O_5	—
H_2O^- *	0,13
H_2O^+ *	0,94
Summe	103,60
– (PbO—Pb)	0,76
	102,84

$\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th} = 0{,}163_6$; $\frac{Pb}{U + 0{,}25 \cdot Th} = 0{,}166_9$

Einwaage in Milligramm: für die Hauptanalyse: 25,7; für die H_2O- und P_2O_5-Bestimmung: 19,0; für die Bestimmung des Gesamtwassers: 49,3; für die CO_2-Bestimmung: 28,1.

* H_2O^- = bis 110° austreibbares Wasser; H_2O^+ = chemisch gebundenes Wasser (zwischen 110 und 1000° austreibbar); vgl. *F. Hecht*, Mikrochim. Acta (Wien) 1, 194 (1937).

[1] $\frac{Pb}{U + 0{,}25 \cdot Th} = 0{,}239_3$ [vgl. *F. Hecht* und *E. Kroupa*, Z. analyt. Chem. 106, 85 (1936)].

Von Dr. *C. M. Alter*, Boston, Mass., USA., wurde uns etwas gepulverte Substanz überlassen, die von einem Kristall des Wilberforce-Uraninits stammte, dessen einzelne Zonen von *Alter* und Mitarbeitern mechanisch abgetrennt worden waren. Diese Autoren hatten für den Kristallkern im Mittel aus drei Analysen folgende Werte gefunden:[1] Säureunlöslicher Anteil: 1,26%; Pb: 11,05%; U: 55,50%; Th: 10,46%; $\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th} = 0{,}186_4$.[2] Unsere Analyse führte zu den Ergebnissen der Tabelle 2.

Tabelle 3. Uraninitanalysen.

	1. Uraninit * %	2. Uraninit ** %
Unlöslicher Rückstand	0,54	0,45
(davon SiO_2)	nicht bestimmt	(0,37) ΣSiO_2
SiO_2 salpetersäurelöslich	0,80	
PbO	3,63	11,57
(Pb)	(3,37)	(10,74)
Al_2O_3	0,44	0,03
Fe_2O_3	0,66	0,92
MnO	0,09	nicht bestimmt
Seltene Erden	0,21	4,44
ThO_2	0,43	5,20
(Th)	(0,38)	(4,57)
CaO	0,81	2,50
MgO	0,17	1,16
U_3O_8	90,06	78,89***
(U)	(76,38)	(66,90)
S (Gesamtschwefel)	0,04	0,20
P_2O_5	0,16	Spur
H_2O (— 110°)	0,73	0,07
Glühverlust (zwischen 110° und 1000°)	1,74	nicht bestimmt
Summe	100,51	105,43
— (PbO — Pb)	0,26	0,83
	100,25	104,60†

* In Form kleiner Bruchstücke vorliegend (Gesamtgewicht 180 mg).

** Als einzelnes Kriställchen vorliegend.

*** Entsprechend 75,89% UO_2.

† Die 100% wesentlich übersteigende Summe ist nach früheren Erfahrungen zweifellos hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß das Uran in höherem Maße, als es der Formel U_3O_8 entspricht, als UO_2 vorliegt (vgl. *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*, a. a. O.).

[1] Briefliche Mitteilung von Dr. *C. M. Alter*. — Vgl. auch *C. M. Alter* und *L. A. Yuill*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 390 (1937).

[2] $\frac{Pb}{U + 0{,}25 \cdot Th} = 0{,}190_1$.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	1. Uraninit	2. Uraninit
$\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th}$	$0{,}044_0$	$0{,}156_7$
$\frac{Pb}{U + 0{,}25 \cdot Th}$	$0{,}044_1$	$0{,}157_8$
Einwaage in mg:		
für die Hauptanalyse	23,2	17,3
für die S-Bestimmung	21,7	15,1
für die Bestimmung von H_2O (—110°), Glühverlust und P_2O_5	20,2	14,8

Zwei weitere Uraninitkristalle von den Verfassern vorläufig nicht bekannten Fundorten wurden ihnen von Prof. *B. M. Shaub*, Northampton, Mass., USA., zu verschiedenen Zeitpunkten zur Analyse übersandt (Tabelle 3).

II. Analyse eines Allanits vom Blueberry Mountain bei Boston, Mass., USA.

Das Mineralbruchstück wurde in zwei Schichten analysiert. Bestimmt wurden lediglich Pb, U und Th.

Tabelle 4. Analyse eines Allanits vom Blueberry Mountain.

	Einwaage in g	Pb in %	U in %	Th in %	$\frac{Pb}{U - 0{,}36 \cdot Th}$	$\frac{Pb}{U + 0{,}25 \cdot Th}$
Äußere Schicht ...	1,0122	$0{,}035_8$	0,027	1,89	$0{,}051_4$	$0{,}071_6$
Kern	1,0462	$0{,}031_1$	0,010*	2,01	$0{,}042_4$	$0{,}061_6$

* Dieser Analysenwert dürfte etwas zu niedrig ausgefallen sein.

Es zeigte sich auch hier die schon mehrfach erhärtete Tatsache bestätigt, daß die äußeren Schichten der radioaktiven Minerale infolge chemischer Veränderung ein etwas höheres Bleiverhältnis aufzuweisen pflegen als die Innenzonen.

Eine früher ausgeführte Analyse[1] eines Allanits vom selben Fundort hatte das Bleiverhältnis $\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th} = 0{,}052$ ergeben, während *H. V. Ellsworth*[2] an anderem Material derselben Fundstelle ein Bleiverhältnis von 0,043 erhalten hatte.

III. Analyse eines Monazits von Mars Hill, North Carolina, USA.

Dieses Mineral wurde den Verfassern von Dr. *J. P. Marble*, Chevy Chase, Maryland, USA., in gepulverter Form übersandt (Tabelle 5).

[1] *F. Hecht* und *E. Kroupa*, Z. analyt. Chem. **106**, 100 (1936).
[2] *H. V. Ellsworth*, Bull. Nat. Res. Council, Nr. 80, 343 (1931).

Tabelle 5. Analyse eines Monazits von Mars Hill.

	%
Säureunlöslicher* Rückstand	2,43
(davon SiO_2)	(2,08)
PbO	$0,17_9$
(Pb)	$(0,16_6)$
Al_2O_3	1,64
Fe_2O_3**	1,74
MnO	0,16
Seltene Erden	63,29
ThO_2	6,55
(Th)	(5,75)
CaO	0,80
MgO	0,15
U_3O_8***	$0,03_6$
(U)***	$(0,03_1)$
S	—
P_2O_5	23,44
H_2O (— 110°)	0,28
Glühverlust (zwischen 110 und 1000°)	1,22
Summe	101,92

$$\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th} = 0{,}080_4; \qquad \frac{Pb}{U + 0{,}25 \cdot Th} = 0{,}112_9$$

* Unlöslich in konz. heißer Schwefelsäure und heißer Salpetersäure (1:3).

** Als FeO berechnet: 1,57%.

*** Der Uranwert ist weniger gesichert als die Werte für Blei und Thorium, da erst in letzter Zeit eine ganz zuverlässige Methode der Uranbestimmung in Monaziten ausgearbeitet werden konnte (noch nicht veröffentlicht).

Einwaage in Milligramm: für die Hauptanalyse: 27,7; für die S-Bestimmung: 19,3; für die Bestimmung von H_2O (— 110°) und Glühverlust: 12,3. Einwaage in Gramm für die Bestimmung von Pb, U und Th: 1,0113.

Zusammenfassung.

Es werden einige auf mikrochemischem Wege ausgeführte Analysen radioaktiver Minerale angegeben, die in bekannter Weise die Ermittlung des geologischen Alters der betreffenden Minerale auf Grund des Gehaltes an Blei, Thorium und Uran („Bleimethode") ermöglichen.

Summary *(L).*

A few radioactive minerals were analysed on the micro scale, which allowed to fix the geological age of these minerals on account of their proportion of lead, thorium, and uranium.

Résumé *(W).*

On mentionne quelques analyses de minéraux radioactifs qui sont effectuées au moyen de la technique microchimique; on sait que leur teneur en plomb, thorium et uranium renseignera sur l'époque géologique des minéraux en question.

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.

Von

Edith Nadler, Wien.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[1]

Akijama, Tosiyuki und *Mine, Yosio* (keine Ortsangabe): Gravimetric determination of beryllium. III. Determination of beryllium with hydrazine carbonate. J. pharmac. Soc. Japan **60**, 161 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5371 (1940). Halbmikromethode.

Alzamora, F. C. (keine Ortsangabe): The azo-xylidic reagent and nitrites. Bol. Soc. quím. Peru **5**, 240 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4010 (1940). Die Methode gestattet die Bestimmung von 10^{-6} g Natriumnitrit pro Kubikzentimeter.

Benedetti-Pichler, A. A. und *Rachele, J. R.* (keine Ortsangabe): Limits of identification of simple confirmatory tests. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 233 (1940): durch Chem. Abstr. **34**, 4009 (1940).

Berl, E. und *Koerber, W.* (keine Ortsangabe): Gas-volumetric semimicrodetermination of carbon. A wet method for aliphatic and cyclic compounds. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 245 (1940): durch Chem. Abstr. **34**, 4016 (1940).

Bouilloux, G. (keine Ortsangabe): Microchemical detection and determination of silver and mercury. Bull. Soc. chim. France **7**, 184 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4015 (1940). 1 γ Silber kann noch genau bestimmt werden.

Braun, L. und *Scheffer, L.* (Medizinische Klinik der kgl. Erzsébet-Universität, Pécs): Über mikrophotometrische Bestimmung des Kupfers. Biochem. Z. **304**, 397 (1940).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Mh. Chem.; Ber. dtsch. chem. Ges.; Z. anorg. allg. Chem.; Z. analyt. Chem.; Z. physik. Chem.; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.; Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; J. prakt. Chem.; Naturwiss.; Kolloid-Z.; Helv. chim. Acta; Recueil Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; J. chem. Soc. London; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. ital.; J. Amer. chem. Soc.; Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.; J. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; J. Soc. chem. Ind. Japan; Chem. Abstr.

Chirnoaga, E. (Bukarest, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische Chemie): Verfahren zur Bestimmung des dreiwertigen Arsens allein oder in Gegenwart von Antimon mit Silbernitrat. Z. analyt. Chem. **120**, 9 (1940). Halbmikromengen.

Chirnoaga, E. (ebenda): Verfahren zur Trennung des Zinns vom Kupfer, angewendet bei der Analyse von Bronze. Z. analyt. Chem. **120**, 88 (1940).

Dalton, J. L. (keine Ortsangabe): Semimicro-qualitative analysis for college freshman. J. chem. Educat. **17**, 182 (1940).

Davies, W. C. (keine Ortsangabe): Scheme for qualitative chemical analysis employing spot test. J. chem. Educat. **17**, 231 (1940): durch Chem. Abstr. **34**, 4685 (1940).

Eegriwe, E. (Posen): Zum Nachweis von Zinn in vierwertiger Form. Z. analyt. Chem. **120**, 81 (1940).

Evans, R. N., Davenport, J. E. und *Revukas, A. J.* (keine Ortsangabe): Microgravimetric determination of active hydrogen with the *Grignard* reagent. Application to analysis of impregnated paper insulating tapes. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 301 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4696 (1940).

Feigl, F. und *Aufricht, W.* (keine Ortsangabe): Detection of barium and sulfate by spot test. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 1127 (1940).

Feigl, F. und *Krumholz, P.* (keine Ortsangabe): The analytical behavior of the —CS—NH— group. Natuurwetensch. Tijdschr. **21**, 239 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5371 (1940).

Fenner, E. (Physikalisches Institut der Universität Erlangen): Die Verwendung der elektrodenlosen Ringentladung im hochfrequenten Magnetfeld zur spektralanalytischen Spurensuche. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 164 (1940).

Fraps, G. S. und *Fudge, J. F.* (keine Ortsangabe): Estimation of iodine in soils, plant material and waters. J. Assoc. off. agric. Chemists **23**, 164 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3615 (1940).

Gerlach, W. (Physikalisches Institut der Universität München): Über die spektralanalytische Bestimmung der Metalle in mikroskopischen Präparaten. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 168 (1940).

Goto, Hidehiro (keine Ortsangabe): Fluorescence analysis XII. Fluorometric determination of aluminium, beryllium, antimony, magnesium and tungsten. J. chem. Soc. Japan **60**, 937 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4355 (1940).

Hackl, O. (Chemisches Laboratorium der Reichsstelle für Bodenforschung, Zweigstelle Wien): Eine empfindliche und charakteristische Reaktion des Urans, die sich zu einer neuen Bestimmung von Uran-Spuren eignet. Z. analyt. Chem. **119**, 321 (1940).

Johnson, Ch. M. (keine Ortsangabe): Determination (and detection) of lead in carbon and alloy steels. Metal Progr. **35**, 383 (1939): durch Chem. Abstr. **34**, 4012 (1940).

Kawakita, Kimio und *Ichiyanagi, Bunji* (The Physico-Chemical Society of Japan, Kyoto Imperial University, Kyoto, Japan): A new method

for the elimination of a small amount of carbon monoxide in hydrogen. J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. **43**, 121 (1940).

Kaye, J. A. (keine Ortsangabe): Determination of minute amounts of potassium. Iodometric evaluation of the cobaltinitrite precipitate with ceric sulfate. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 310 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4691 (1940).

Kotelkov, N. Z. und *Kotelkova, K. P.* (keine Ortsangabe): Determination of chloride in small concentrations. J. Chim. appl. **12**, 1092 (in French 1096) (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3202 (1940).

Lacourt, A. (keine Ortsangabe): Microchemistry in the service of science and industry. Ind. chim. belge **11**, 105 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4313 (1940).

Leva, E. (Children's Hospital Research Foundation and Department of Pediatrics, University of Cincinnati, Cincinnati): A colorimetric micromethod for the determination of sodium with manganous uranyl acetate. J. biol. Chemistry **132**, 487 (1940).

Mahr, C. (Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe): Die Bestimmung des Wismuts als Chromrhodanid. Z. analyt. Chem. **120**, 6 (1940).

Majer, V. (Institute for chemical technology of inorganic substances, České vysoké učení technické Praha): On the catalytic effect of smallest quantities of mercury in the oxidation of hydrogen by concentrated sulphuric acid. Collection tschechischer chemischer Forschungsarbeiten **11**, 557 (1940). Versuche zur Ausarbeitung einer quantitativen Mikro-Quecksilberbestimmung.

Makris, C. G. und *Menaché, R.* (keine Ortsangabe): Rapid microdetermination of silver by a method based on the colorimetry of colloids. Ann. Chim. applicata **22**, 117 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4697 1940).

Miller, Christina C. und *McLennan, J. C.* (keine Ortsangabe): 8-Hydroxyquinoline as a reagent for the determination of magnesium, especially in carbonate and silicate rocks. J. chem. Soc. (London) **1940**, 656; durch Chem. Abstr. **34**, 5370 (1940).

Miller, Christina (keine Ortsangabe): Volumetric determination of small quantities of barium and sulfate with barium rhodizonate as an indicator. Determination of sulfur in iron pyrites. J. chem. Soc. (London) **1940**, 401; durch Chem. Abstr. **34**, 4688 (1940).

Meurice, R. (keine Ortsangabe): Use of the photoelectric cell in acidimetric titrations. Ann. Chim. applicata **22**, 61 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3201 (1940).

Müller, W. und *Sieverts, A.* (Chemisches Laboratorium der Friedrich-Schiller-Universität, Jena): Gewichtsanalytische, colorimetrische und spektralanalytische Verfahren zur Bestimmung von Cadmium, Kupfer, Eisen und Blei in Zink. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 332 (1940).

Mulwani, B. T. (keine Ortsangabe): Simple colorimetric method for the microdetermination of sodium. J. Univ. Bombay **8**, Pt. 5, 128 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4696 (1940).

Rauterberg, E. und *Knippenberg, E.* (Deutsches Kalisyndikat, Landwirtschaftl. Versuchsstation, Berlin-Lichterfelde): Kaliumbestimmungen auf flammenphotometrischem Wege. Angew. Chem. **53**, 477 (1940). Beschreibung der Arbeitsweise mit der *Schuhknecht-Waibel*-Apparatur.

Reifer, J. (keine Ortsangabe): Microestimation of nitrogen by the hypobromite method, using copper as catalyst. New Zealand J. Sci. Technol., Sect. B **21**, 169 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4696 (1940).

Richter, F. (Chemisches Laboratorium der „Agil Chemie", Berlin-Oberschöneweide): Über die Bestimmung von Kohlensäure I. Z. analyt. Chem. **119**, 109 (1940).

Richter, F. (ebenda): Über die Bestimmung der Kohlensäure II. Z. analyt. Chem. **119**, 335 (1940).

Robinson, R. G. (keine Ortsangabe): Rapid determination of traces of bismuth in lead. Analyst **64**, 402 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3613 (1940).

Sánchez, R. und *Rodriguez, M.* (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of lead by diphenylthiocarbazone (dithizone). Its importance in toxicology and in the diagnosis of lead poisoning. An. quim. farmac. (Chile) **1939**, 89; durch Chem. Abstr. **34**, 3202 (1940).

Savelsberg, W. (Clausthal-Zellerfeld, Institut für Metallhüttenwesen, Elektrometallurgie und Probierkunde der Preußischen Bergakademie Halle a. d. S., Ingenieurschule): Über die Elektrolyse geschmolzener Metallsulfide. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 379 (1940). Mikrobilder.

Schmidt, H. G. (Medizinische Universitätsklinik, Erlangen): Untersuchungen über die Eisen-Phenanthrolin-Verbindung. (Ein Beitrag zur Methodik der Serumeisenbestimmung.) Biochem. Z. **305**, 104 (1940).

Schoorl, N. (Utrecht, Pharmaceutical Laboratory of the University): The gravimetric determination of sodium in the form of triple acetate. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 729 (1940).

Schulek, E. und *Floderer, J.* (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of ferrous and ferric ions. Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítöje (Ber. ung. pharmaz. Ges.) **16** 240 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5016 (1940).

Schwarz, G. (keine Ortsangabe): Photographic silver gelatine paper as a reagent in spot analysis. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 369 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5369 (1940).

Smith, D. M. (keine Ortsangabe): Quantitative spectrographic analysis with the microphotometer. I. A review of the published work. Brit. Non-Ferrous Metals Res. Assoc., Res. Rept. R. R. A. **524**, 24 pp. (1939); Chem. Trade J. chem. Engr. **106**, 188 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3611 (1940).

Schwaibold, J., Borchers, W. und *Nagel, G.* (Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München): Eine Methode zur Bestimmung kleinster Mengen von Zinn und ihre Anwendung bei biochemischen Materialien. Biochem. Z. **306**, 113 (1940).

Scott, E. W. und *Treon, J. F.* (keine Ortsangabe): Colorimetric deter-

mination of primary mononitroparaffins. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 189 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3622 (1940). Ausmessung der Absorptionskurven der Eisenverbindung der Aci-form.

Servigne, M. (keine Ortsangabe): Detection and microchemical determination of rare elements by luminescence. Bull. Soc. chim. France **7**, 121 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4015 (1940).

Sideris, C. P. (keine Ortsangabe): Colorimetric microdetermination of magnesium. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 232 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3614 (1940).

Sideris, C. P. (keine Ortsangabe): Improvement of the formaldehyde colorimetric method for manganese. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 307 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4690 (1940).

Sommer, H. (keine Ortsangabe): Color test for elementary sulfur. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 368 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4692 (1940). 0,01 mg im Kubikzentimeter Lösung können noch bestimmt werden.

Spacu, P. G. (keine Ortsangabe): New microchemical reaction for the cupric ion. Bull. Sect. sci. Acad. roum. **22**, 162 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3620 (1940).

Straumanis, M. und *Dravnieks, A.* (Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands): Die polarographische Analyse des Kalkspats. Z. analyt. Chem. **120**, 168 (1940).

Sutherland, K. L. (keine Ortsangabe): Adsorption processes for the detection of „traces". Nature (London) **145**, 553 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4355 (1940).

Tendeloo, H. J. C. und *Heeres, H.* (Wageningen, Laboratory for Physical and Colloid Chemistry): The potentiometric titration of calcium II. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 681 (1940).

Thanheiser, G. und *Heyes, J.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf): Die spektralanalytische Bestimmung von Elementen in der Flamme und im Funken durch unmittelbare photoelektrische Messung von Linienintensitäten. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 270 (1940).

Uber, F. M. (keine Ortsangabe): Microincineration and ash analysis. Botanic. Rev. **6**, 204 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4697 (1940).

Velichkovskaya, T. D. (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of iron. J. Chim. appl. **12**, 1425 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3201 (1940).

Weichselbaum, T. E., Somogyi, M. und *Rusk, H. A.* (Laboratory of the Jewish Hospital of St. Louis, St. Louis): A method for the determination of small amounts of potassium. J. biol. Chemistry **132**, 343 (1940).

White, Ch. E. und *Lowe, C. S.* (keine Ortsangabe): Determination of aluminium by fluorescence measurement. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 229 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3612 (1940). 0,1 bis 0,2 mg Aluminium im Liter können auf diese Art genau bestimmt werden.

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

v. Borries, B., Ruska, E., Krumm, J. und *Müller, H. O.* (Berlin, Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G.): Übermikroskopische Abbildung mittels magnetostatischer Linsen. Naturwiss. **28**, 350 (1940).

Eitel, W. und *Gotthardt, E.* (Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschungen: Berlin, Institut für Photogrammetrie an der Technischen Hochschule: Berlin-Siemensstadt, Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G.): Über die stereophotogrammetrische Dickenmessung kleinster Kristalle nach übermikroskopischen Aufnahmen. Naturwiss. **28**, 367 (1940).

Fenner, E. (Physikalisches Institut der Universität Erlangen): Die Verwendung der elektrodenlosen Ringentladung im hochfrequenten Magnetfeld zur spektralanalytischen Spurensuche. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 164 (1940).

Götte, H. (Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem): Das Verhalten des Eisen(III)-hydroxyds, untersucht nach der Emaniermethode. II. Mitteilung. Über den Einfluß geringer Mengen Kieselsäure. Z. physik. Chem. Abt. B **45**, 216 (1940).

Havemann, R. (Pharmakologisches Institut der Universität Breslau): Ein neues lichtelektrisches Kolorimeter. II. Biochem. Z. **306**, 224 (1940).

Husemann, E. und *Ruska, H.* (Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. und Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A. G.): Versuche zur Sichtbarmachung von Glykogenmolekülen. J. prakt. Chem. **156**, 1 (1940). Mit einer großen Reihe von Abbildungen.

Jaeger, F. M., Rosenbohm, E. und *Zuithoff, A. J.* (Groningue, Laboratoire de Chimie inorganique et physique de l'Université): La détermination exacte des chaleurs spécifiques à des températures élevées. XIII. Les chaleurs spécifiques, la résistance électrique et les forces thermoélectriques du cobalt. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 831 (1940).

Majer, V. (Institute for chemical technology of inorganic substances, České vysoké učení technické Praha): On the catalytic effect of smallest quantities of mercury in the oxidation of hydrogen by concentrated sulphuric acid. Collection tschechischer chemischer Forschungsarbeiten **11**, 557 (1940).

Novák, J. V. A. (Physikalisch-chemisches Institut der tschechischen Karls-Universität, Prag): Polarographische Studien mit der tropfenden Quecksilberkathode. LXXXIII. Bestimmung von Spuren Nitrobenzol in Anilin. Collection tschechischer chemischer Forschungsarbeiten **11**, 573 (1939).

Thanheiser, G. und *Heyes, J.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf): Die spektralanalytische Bestimmung von Elementen in der Flamme und im Funken durch unmittelbare photoelektrische

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Die unter I angeführten Zeitschriften.

Messung von Linienintensitäten. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 270 (1940).

Zamenhof, S. (keine Ortsangabe): A method and instrument for the measurement of very small amounts of heat and very small changes of temperature. Rev. sci. Instruments **11**, 123 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3952 (1940).

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Alber, K. H. und *Bryant, J. T.* (keine Ortsangabe): Systematic qualitative organic microanalysis. Determination of the refractive index of liquids. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 305 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3949 (1940).

Berl, E. und *Koerber, W.* (keine Ortsangabe): Gas-volumetric semimicrodetermination of carbon. A wet method for aliphatic and cyclic compounds. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 245 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4016 (1940).

Birkofer, L. und *Taurinš, A.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie): Quantitative Bestimmung der schwefelhaltigen Aminosäuren in verschiedenen Globulinen. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **265**, 94 (1940).

Blacet, F. E., Sellers, A. L. und *Blaedel, W. J.* (keine Ortsangabe): Microanalysis of gases — acetylene, benzene and some procedure modifications. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 356 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5375 (1940).

Block, R. J., Bolling, Diana und *Webb, M.* (Department of Biochemistry, New York State Psychiatric Institute and Hospital, New York): The microestimation of alanine and threonine. J. biol. Chemistry **133**, Scientific Proceedings XXXIV, XIV (1940).

Brand, E. und *Kassell, Beatrice* (keine Ortsangabe): The determination of reducing groups with porphyrindin with special reference to egg albumin. J. biol. Chemistry **133**, 437 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3294 (1940).

Bürger, K. (Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, München): Eine neue maßanalytische Mikromethode zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen. Chem. Fabrik **13**, 218 (1940).

Bürger, K. (ebenda): Die maßanalytische Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen. Chem. Fabrik **13**, 305 (1940).

Christensen, B. E., Wong, R. und *Facer, J. F.* (keine Ortsangabe): Determination of the carbon content of organic materials — a simple micromethod. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 364 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5378 (1940).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Liebigs Ann. Chem. und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von Z. anorg. allg. Chem. Siehe auch unter IV, V, VI und VII.

Dillon, R. T. (G. D. Searle and Company, Chicago): The colorimetric determination of cholic acid. J. biol. Chemistry **133**, Scientific Proceedings XXXIV, XXIV (1940).

Dingemanse, E. (keine Ortsangabe): A color reaction of diethylstilbestrol (4,4'-dihydroxy-α,β-diethylstilbene). Nature (London) **145**, 825 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5376 (1940).

Dumazert, Chr. und *Poggi, R.* (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of arginine and various monosubstituted guanidine derivatives. Application to protein hydrolysates. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 1381 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4018 (1940).

Edlbacher, S. und *Litvan, Fr.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Basel): Eine neue Farbreaktion auf Aminosäuren. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **265**, 241 (1940).

Fierz-David, H. E. und *Rutishauser, M.* (Zürich, Chemisch-Technisches Laboratorium der Technischen Hochschule): Die Zusammensetzung und Konstitution von Türkischrot. Helv. chim. Acta **23**, 1298 (1940). Mikrokristallbilder.

Fink, H. und *Münder, H.* (keine Ortsangabe): Semimicromethod for determination of carbon in dilute aqueous solutions, especially those of fermentation industries. Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **2**, 371 (1939); Wschr. Brauerei **56**, 201 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5186 (1940).

Geiger, E. und *Müller, G.* (Emmenbrücke, Chemisches Laboratorium der Société de la Viscose Suisse S. A.): Mikrochemische Bestimmung des Reduktionswertes von Cellulose, Oxycellulose und Hydrocellulose (Mikro-kupfer-, Mikro-ferricyan- und Mikro-jodzahl). Helv. chim. Acta **23**, 820 (1940).

Gornyi, Yu, Ya (keine Ortsangabe): A microchemical method for the detection of nicotine. Farmatsiya **1939**, No. 2, 19; Khim. Referat. Zhur. **1939**, No. 7, 67; durch Chem. Abstr. **34**, 4525 (1940).

Hallet, L. T. und *Kuipers, J. W.* (keine Ortsangabe): Microdetermination of sulfate obtained from combustion of organic compounds. Tetrahydroxyquinone as an indicator in a volumetric method. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 360 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5375 (1940).

Hallet, L. T. und *Kuipers, J. W.* (keine Ortsangabe): Microdetermination of sulfur in organic compounds. An absorption apparatus for use with the combustion method. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **12**, 357 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5375 (1940).

Hückel, W. und *Wilip, E.* (Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Breslau): Die Verwendung von Methylbromid an Stelle von Methyljodid bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung. J. prakt. Chem. **156**, 95 (1940).

Jendrassik, L. und *Polgár, A.* (Laboratorium der Medizinischen Klinik Pécs, Ungarn): Beiträge zur Photometrie von Stickstoff, Eiweiß und Eiweißfraktionen. Biochem. Z. **305**, 237 (1940). Die Stickstoffmethode ist im Mikro-, Halbmikro- und auch Makroverfahren anwendbar.

Kapp, Eleanor, M. (keine Ortsangabe): Microestimation of uronic acids.

J. biol. Chemistry **134**, 143 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5476 (1940).

Keys, A. (Laboratory of Physiological Hygiene, University of Minnesota, Medical School, Minneapolis): A rapid micro-*Kjeldahl* method. J. biol. Chemistry **132**, 181 (1940).

Kofler, L. und *Kofler, Adelheid* (Pharmakognostisches Universitäts-Institut Innsbruck): Der Mischschmelzpunkt unter dem Mikroskop. Angew. Chem. **53**, 434 (1940).

Kuhn, R., Sörensen, N. A. und *Birkofer, L.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg): Über die Eisenproteide der Milz. Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 823 (1940). Mikrobilder.

Novák, J. V. A. (Physikalisch-chemisches Institut der tschechischen Karls-Universität Prag): Polarographische Studien mit der tropfenden Quecksilberelektrode. LXXXIII. Bestimmung von Spuren Nitrobenzol in Anilin. Collection tschechischer chemischer Forschungsarbeiten **11**, 573 (1939).

Olivier, S. C. J. (Wageningen, Laboratoire de Chimie Organique de l'Institut Agronomique): Sur le dosage du phosphore dans les composés organiques. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 872 (1940).

Rabald, E. und *Kraus, J.* (Wissenschaftliches Laboratorium der C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof): Zur Kenntnis des Strophantins. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **265**, 39 (1940). Mikrobilder von Strophantin und Derivaten.

Reifer, J. (keine Ortsangabe): Microestimation of adenine, guanine, xanthine and hypoxanthine in the presence of uric acid. New Zealand J. Sci. Technol., Sect. B **21**, 171 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4698 (1940).

Ronzio, A. R. (keine Ortsangabe): A semimicro-*Dumas* method for difficult compounds. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 303 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4695 (1940).

Roth, H. (Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft): Fortschritte in der Mikrochemie I. Quantitative organische Mikroanalyse. Angew. Chem. **53**, 441 (1940).

Rossi, L. und *Aguirre de Celsi, Maria, N.* (keine Ortsangabe): Applications of the sodium uranyl formate method for the microchemical detection of acetic acid. An. Farmac. Bioquim. **10**, 109 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3620 (1940).

Schlenk, G., Schreber, W. und *Graf, H.* (Pharmazeutisches Institut der Universität München und Pflanzenchemische Forschungsabteilung der Firma Knoll A. G., Ludwigshafen a. Rh.): Die kolorimetrische Bestimmung der Bitterstoffe der *Lactuca virosa*. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **278**, 337 (1940).

Schoorl, N. N. (Utrecht, Pharm. Laboratorium, Universiteit): Een weinig bekende reactie op benzoezuur. Chem. Weekbl. **77**, 425 (1940).

Sergeeva M. M. (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of o-nitroaniline in the production of p-nitroaniline. Org. Chem. Ind. (USSR.) **7**, 150 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5376 (1940).

Shaw, J. L. D. und *McFarlane, W. D.* (Department of Chemistry, Macdonald College, McGill University, Quebec, Canada): A critical study of the p-dimethylaminobenzaldehyd method for determining tryptophane as contrasted with the glyoxylic acid method. J. biol. Chemistry **132**, 387 (1940).

Sherman, C. S. und *Herzog, R.* (keine Ortsangabe): Determination of pyrethrin. I. Investigation of the *Seil* color reaction in mercury reduction method. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 136 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3622 (1940).

Sullivan, M. X. und *McCarthy, T. E.* (Graduate School of Chemistry, Georgetown University, Washington): A colorimetric test for methionine. J. biol. Chemistry **133**, Scientific Proceedings XXXIV, C (1940).

Tanaka, Zyunki (keine Ortsangabe): A colorimetric determination of indolacetic acid. J. pharmac. Soc. Japan **60**, 76, Abstracts (in German) 19 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3622 (1940).

Valencien, Ch. und *Deshusses, J.* (keine Ortsangabe): Bromometric determination of esters of aminobenzoic acids. Determination of benzocaine and procaine. Mitt. Lebensm. Hygiene **30**, 246 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4358 (1940).

Wagenaar, G. H. (Rotterdam): Identificatie van perchlorat, persulfaat en nog eenige anorganische zuurresten met zwikkers reagens. Pharmac. Weekbl. **77**, 466 (1940).

Wanag, G. (Organisches Laboratorium der Universität Riga): Einige Derivate der Indangruppe als Reagenzien auf Amine. II. Nachweis primärer Di- und Polyamine mittels Bindons. Z. analyt. Chem. **119**, 413 (1940).

Watson, C. J. und *Schwartz, S.* (keine Ortsangabe): A method of separating small quantities of the coproporphyrin isomers 1 and 3. Proc. Soc. exp. Biol. Med. **44**, 7 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5104 (1940).

Wieland, H. und *Tartter A.* (Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften München): Über die Flügelpigmente der Schmetterlinge VIII. Pterobilin, der neue Farbstoff der Pieridenflügel. Liebigs Ann. Chem. **545**, 197 (1940). Ein Mikrobild.

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Aleksandrov, K. A. und *Sergeev, P. E.* (keine Ortsangabe): Tables for calculation in the titration of gastric juice. Lab. Prakt. (USSR.) **14**, No. 11, 13 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3293 (1940).

Allport, N. L. und *Moon, C. D. B.* (keine Ortsangabe): Determination of traces of zinc in biological material and natural waters. Analyst **64**, 395 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3289 (1940).

Baserga, A. und *Fornaroli, P.* (Institut für spezielle medizinische Patho-

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.; Biochem. Z.; Chem. Abstr.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

logie und Physiologie der königlichen Universität zu Pavia): Schnelle Orientierungsmethode zur Aufdeckung des Mangels des PP-Faktors. Klin. Wschr. **19**, 988 (1940).

Birkhäuser, H. (Medizinische Universitätsklinik Basel): Fermente im Gehirn geistig normaler Menschen (Cholin-esterase, Mono- und Diaminoxydase, Cholinoxydase). Helv. chim. Acta **23**, 1071 (1940).

Blix, G. (Medizinisch-chemisches Institut der Universität Upsala): Über das Vorkommen von Triglyceriden im Blutplasma. Biochem. Z. **305**, 145 (1940).

Block, R. J. (Department of Biochemistry, New York State Psychiatric Institute and Hospital, New York): The estimation of histidine. J. biol. Chemistry **133**, 67 (1940).

Böhm, F. (Laboratorium der Lungenheilstätte der Pensionsanstalt der Privatangestellten in Neu-Schmecks, Slowakei): Weitere Untersuchungen über die Bildung des Indolringes, insbesondere des Isatins im Tierkörper. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **265**, 210 (1940).

Bonot, A. (keine Ortsangabe): Precautions to be observed in the microdetermination of organic iodine by the method of *Leipert*. Bull. Soc. Chim. biol. **22**, 108 (1940): durch Chem. Abstr. **34**, 5104 (1940).

Brand, E. und *Kassell, Beatrice* (keine Ortsangabe): The determination of reducing groups with porphyrindin with special reference to egg albumin. J. biol. Chemistry **133**, 437 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3294 (1940).

Brecht, K., Corsten, M. und *Lullies, H.* (Köln, Physiologisches Institut der Universität): Bestimmung kleinster Acetylcholinmengen am Lungenpräparat des Frosches. Naturwiss. **28**, 351 (1940).

Bueding, E. und *Wortis, H.* (Psychiatric Division, The Medical Service of the Psychiatric Division, Bellevue Hospital and Department of Psychiatry, New York University, College of Medicine, New York): The stabilization and determination of pyruvic acid in the blood. J. biol. Chemistry **133**, 585 (1940).

Chang, Chang-Ying und *Chen, Tung-Tou* (keine Ortsangabe): Parathyroid, hyperthyroid and hypercalcemia in vegetarian rats. Chin. J. Physiol. **15**, 19 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4780 (1940).

De Caro, L. und *Butturini, L.* (keine Ortsangabe): Fluorometric determination of vitamin B_1 in tissues. III. Determination of the pyrophosphoric ester (cocarboxylase). Boll. Soc. ital. Biol. speriment. **15**, 404 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5475 (1940).

Chernoff, L. H. (keine Ortsangabe): Determination of indole. Modification of *Ehrlich*'s reaction. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 273 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4093 (1940).

Chuiko, V. T. und *Voinar, A. O.* (keine Ortsangabe): The titanium content of the animal organism. Biochemic. J. (Ukraine) **14**, 191 (in Russian 197: in English 199) (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5510 (1940). Kleine Abänderung der Methode von *Lehner* und *Crawford*.

Consolazio, W. V. und *Talbott, J. H.* (Medical Clinic of the Massachusetts General Hospital and the Fatigue Laboratory, Morgan Hall, Harvard

University, Boston): The determination of total base in biological material by electrodialysis. J. biol. Chemistry **132**, 753 (1940).

De Caro, L. und *Butturini, L.* (keine Ortsangabe): Fluorometric determination of vitamin B_1 in the tissues. I. Boll. Soc. ital. Biol. speriment. **15**, 207 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3292 (1940).

Dingemanse, E. (keine Ortsangabe): A color reaction of diethylstilbestrol (4,4'-dihydroxy-α,β-diethylstilbene). Nature (London) **145**, 825 (1940). durch Chem. Abstr. **34**, 5376 (1940).

Edlbacher, S., Simon, M. und *Becker, M.* (Basel, Physiologisch-chemisches Institut der Universität): Über den Abbau des d-Histidins beim Meerschweinchen. Naturwiss. **28**, 411 (1940).

Eichler, O. und *Speda, G.* (Institut für Pharmakologie und experimentelle Therapie der Universität Breslau): Versuche über die Abhängigkeit des Histamingehaltes im Blutplasma von der Atmung. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **195**, 152 (1940). Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung sehr kleiner Histaminmengen.

Emerson, G. A. und *Abreu, B. E.* (keine Ortsangabe): Estimation of the adrenaline content of adrenals of cats by iodoxybenzoate reaction: variation of content with body weight. Univ. Calif. Publ. Pharmacol. **1**, 283 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5105 (1940).

Emmett, A. D., Kamm, O. und *Sharp, E. A.* (Research Laboratories Parke, Davis and Company, Detroit): The vitamin K activity of 4-amino-2-methyl-1-naphtol and 4-amino-3-methyl-1-naphtol. J. biol. Chemistry **133**, 285 (1940). Auswertungen.

v. Euler, B. und *v. Euler, H.* (Biochemisches Institut der Universität Stockholm): Zur Methodik der chemischen Vitamin-E-Bestimmung. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **265**, 147 (1940).

v. Euler, H. und *Högberg, B.* (ebenda): Einfluß von Citronensäure-Eingaben auf den Brenztraubensäure-Gehalt des Blutes. Ein Beitrag zur Kenntnis des Stoffwechsels im Tierkörper. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **265**, 244 (1940).

Feeney, R. E. und *Strong, F. M.* (Department of Biochemistry, University of Wisconsin, Madison): The microbiological determination of riboflavin. J. biol. Chemistry **133**, Scientific Proceedings XXXIV. XXXI (1940).

Feuchtinger, O. (Pharmakologisches Institut der Universität Freiburg): Über die Gehaltsbestimmung und den Gehalt von Vitamin D in handelsüblichen Lebertranen. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **195**, 573 (1940).

Fraser, H. F., Topping, N. H. und *Isbell, H.* (keine Ortsangabe): Bacterial assay of riboflavin in the urine and tissues of normal and depleted dogs and rats. Publ. Health Rep. **55**, 280 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3293 (1940).

Free, A. H. und *Bing, F. C.* (keine Ortsangabe): Wheat as a dietary source of iron. J. Nutrit. **19**, 449 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4773 (1940)

French, *R. B.* (keine Ortsangabe): Assay of vitamin A with the photoelectric colorimeter. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 351 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5106 (1940).

Frühfahrt, *L.* (Pharmakologisches Institut der Universität Berlin): Über den Einfluß der akuten Sublimatvergiftung auf den Hormongehalt des Hypophysenhinterlappens. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 174 (1940).

Gerlach, *W.* (Physikalisches Institut der Universität München): Über die spektralanalytische Bestimmung der Metalle in mikroskopischen Präparaten. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 168 (1940).

Göbell, *O.* (Universitäts-Kinderklinik, Würzburg): Über die Steuerung der Cozymasewirkung durch Adrenalin und Insulin. I. Mitteilung. Beeinflussung der Nicotinsäureamidwirkung auf den Kohlehydratstoffwechsel durch Insulin. Klin. Wschr. **19**, 710 (1940).

Göbell, *O.* (ebenda): Über die Steuerung der Cozymasewirkung durch Adrenalin und Insulin. II. Mitteilung. Die Wirkung von Adrenalin auf die Funktion der Codehydrasen. Klin. Wschr. **19**, 830 (1940).

Goodhart, *R.* und *Sinclair*, *H. M.* (Department of Biochemistry, Oxford University, Oxford, England): Deficiency of vitamin B_1 in man as determined by the blood cocarboxylase. J. biol. Chemistry **132**, 11 (1940).

Greenstein, *J. P.* und *Edsall*, *J. T.* (Department of Physical Chemistry, Harvard Medical School, Boston): The effect of denaturing agents on myosin. I. Sulfhydryl groups as estimated by porphyrindin titration. J. biol. Chemistry **133**, 397 (1940).

Grüßner, *A.*, *Gätzi-Fichtner*, *M.* und *Reichstein*, *T.* (Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel): Kristallisierte Chininsalze der (+)- und (—)-Pantothensäure und die biologische Wirksamkeit des d(+)-Pantothensäure-äthylesters. Helv. chim. Acta **23**, 1276 (1940).

Haarmann, *W.*, *Korfmacher*, *K.* und *Lendle*, *L.* (Pharmakologisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster i. Westfalen): Bedingungen der Bindung von Digitalisglukosiden an Serumeiweißstoffe. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 229 (1940).

Harlay und *Malangeau* (keine Ortsangabe): Fluorometric determination of urinary porphyrins. J. Pharmac. Chim. **30**, 105 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5474 (1940).

Heising, *H.* (Medizinische Universitäts-Klinik, Königsberg i. Pr.): Quantitative Porphyrinbestimmung mit dem Selen-Photometer. Klin. Wschr. **19**, 940 (1940).

Hinsberg, *K.* (Pathologisches Institut der Universität Berlin): Über die chemischen Krebsreaktionen beim Menschen und ihre biochemischen Zusammenhänge. Angew. Chem. **53**, 356 (1940).

Hou, *H. C.* und *Yang*, *E. F.* (keine Ortsangabe): Observation on vitamin B_1 metabolism I. Urinary excretion by normal individuals and beriberi-patients. Chin. J. Physiol. **14**, 269 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4779 (1940).

Jeh, Hui-Lan und *Adolph, Wm. H.* (keine Ortsangabe): Calcium, phosphorus and nitrogen balances with preschool children. Chin. J. Physiol. **14**, 303 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4779 (1940).

Kagan, D. E. und *Troistkiĭ, Yu A.* (keine Ortsangabe): A micromethod for the determination of acetone bodies in tissue. (A modification of the method of *Cantoni*.) J. Physiol. USSR **27**, 252 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4758 (1940).

Kan, Sekisen (keine Ortsangabe): Microdetermination of lipid amino nitrogen in dog blood. J. Biochemistry **31**, 55 (1940) (in German).

Kodicek, E. (keine Ortsangabe): Estimation of nicotinic acid in animal tissues, blood and certain foodstuffs. I. Method. Biochemic. J. **34**, 712 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5477 (1940).

Kodicek, E. (keine Ortsangabe): Estimation of nicotinic acid in animal tissues, blood and certain foodstuffs. II. Applications. Biochemic. J. **34**, 724 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5478 (1940).

Koehn, C. J. und *Sherman, W. C.* (Laboratory of Animal Nutrition, Alabama Polytechnic Institute Auburn): The determination of vitamin A and carotene with the photoelectric colorimeter. J. biol. Chemistry **132**, 527 (1940).

Kühnau, J. und *Schiering, M.* (Städtisches Forschungsinstitut für Bäder und Stoffwechsel in Wiesbaden): Neue Untersuchungen über den Purinstoffwechsel bei Gicht und seine Beeinflussung durch Vitamin B_1. Klin. Wschr. **19**, 705 (1940).

Kutscher, W. und *Hasenfuß, M.* (Chemische Abteilung des Physiologischen Institutes der Universität Heidelberg): Über die Glykogenolyse im Warmblüter-Muskelbrei. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **265**, 181 (1940).

Kutscher, W. und *Sarreither, W.* (ebenda): Über die *Pasteur*sche Reaktion im Warmblüter-Muskelbrei. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **265**, 152 (1940).

Leva, E. (Children's Hospital Research Foundation and Department of Pediatrics University of Cincinnati, Cincinnati): A colorimetric micromethod for the determination of sodium with manganous uranyl acetate. J. biol. Chemistry **132**, 487 (1940).

Levine, H. und *Bodansky, M.* (John Sealy Memorial Research Laboratory and Department of Pathological Chemistry, School of Medicine, University of Texas, Galveston): Determination of paraldehyde in biological fluids. J. biol. Chemistry **133**, 193 (1940).

Meranzi, A. D., Lida, E. und *de Cairo, Zulema G.* (keine Ortsangabe): Activity of common anticoagulants. C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **133**, 327 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5104 (1940).

Mason, M. F. und *Rozzell, J. D.* (keine Ortsangabe): Microdetermination of ammonia. Proc. Soc. exp. Biol. Med. **43**, 274 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3292 (1940).

Medes, Grace und *Stavers, Elizabeth* (keine Ortsangabe): Photelometric determination of inorganic sulfate in biological fluids. J. Lab. clin. Med. **25**, 624 (1940). Die Methode ist besonders dann sehr gut brauch-

bar, wenn sehr kleine Unterschiede im Sulfatgehalt bestimmt werden sollen.

Melnick, D. und *Field, H.* (keine Ortsangabe): Determination of nicotinic acid in biological materials by means of photoelectric colorimetry. J. biol. Chemistry **134**, 1 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5475 (1940).

Meunier, P. und *Blancpain, C. P.* (keine Ortsangabe): Joint chemical determination of vitamin B_1 and cocarboxylase. Annales Fermentat. **5**, 153 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4756 (1940).

Nakamiya, Z. und *Takizawa, K.* (keine Ortsangabe): Spectrographic determination of vitamin D. Bull. Inst. physic. chem. Res. (Abstr.) **18**, 472 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5103 (1940).

Numata, Isamu (Biochemisches Laboratorium des Kitasato-Institutes in Tokyo): Über die Bestimmung des Blutglutathions. Biochem. Z. **304**, 404 (1940).

Okrent, Alice und *Wachholder, K.* (Physiologisches Institut der Universität Rostock): Untersuchungen über den Oxydationsschutz bei der Vitamin-C-Bestimmung. Biochem. Z. **306**, 6 (1940).

Outhouse, E. L. und *Forbes, J. C.* (Richmond, Va.): A micromethod for determination of tissue lipids. J. Lab. clin. Med. **25**, 1157 (1940).

Pighini, G. (keine Ortsangabe): Comparative determination of cholinesterase in various sections of the nervous system. Boll. Soc. ital. Biol. speriment. **15**, 237 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3292 (1940).

Pozdneeva, N. K. und *Gazenko, G. G.* (keine Ortsangabe): A refractometric method for the determination of the protein fractions of blood serum. Laboratoriumsprax. **14**, No. 11, 20 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3293 (1940).

Preioni, P. J. und *Clementi, H.* (keine Ortsangabe): Microhistochemical reactions. Rev. Centro Estud. Farmac. Bioquim. **30**, 203 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5105 (1940).

Sato, Siu (keine Ortsangabe): Peroxidase reactions CXXIX. The relation of diastase content of mother's urine to *Arakawa* reaction of mother's milk. Tohoku J. exp. Med. **37**, 392 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3293 (1940). Genaue Beschreibung der kolorimetrischen Methode nach *Fischer* zur Diastase-Bestimmung.

Schaefer, K.-H. (Pharmakologisches Institut der Universität Köln): Die Bestimmung des Eisens in biologischem Material, insbesondere des Nichthämoglobineisens in geringen Organmengen durch Phenanthrolin als Indikator. Biochem. Z. **304**, 417 (1940).

Schultz, F. (Physiologisches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld): Über die antineuritische Wirksamkeit von Vitamin-B_1-Homologen und Analogen. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **265**, 113 (1940).

Schumacher, A. E. und *Heuser, G. F.* (keine Ortsangabe): Riboflavin content of yeasts determined photometrically and biologically. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 203 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3295 (1940).

Szego, Clara und *Samuels, L. T.* (keine Ortsangabe): A new reagent for

quantitative estimation of estrone. Proc. Soc. exp. Biol. Med. **43**, 263 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3292 (1940).

Tishler, M., Fieser, L. F. und *Sampson, W. L.* (Research Laboratories, Merck & Co., Inc., Rahway, New Jersey; Converse Memorial Laboratory, Harvard University, Cambridge, Massachusetts; Merck, Institute for Therapeutic Research, Rahway, New Jersey): Vitamin K activity of certain naphtols and tetralones. J. Amer. chem. Soc. **62**, 1882 (1940).

Troescher, Elizabeth und *Norris, Earl, R.* (Division of Biochemistry, University of Washington, Seattle): A micro blood esterase determination applied to studies of rats bearing adenocarcinoma. J. biol. Chemistry **132**, 553 (1940).

Westenberg, L. (keine Ortsangabe): Photoelectric colorimeter for the determination of vitamin A by means of the reaction of *Carr* and *Price*. Versl. landbouwkund. Onderz., Rijkslandbouwproefstat. Hoorn No. **45** E, 587 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5107 (1940).

Westenbrink, H. G. K. (keine Ortsangabe): Determination of cocarboxylase. A micromodification of *Ochoa* and *Peter*'s method. Enzymologia (Den Haag) **8**, 97 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4407 (1940).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Abelin, J. (keine Ortsangabe): Blood silicic acid. Verh. Schweiz. Physiol. 14th Meeting 1939, 10; durch Chem. Abstr. **34**, 4781 (1940).

Alles, G. H. und *Hawes, R. C.* (Laboratories of Dr. George Piness and Dr. Hyman Miller, Los Angeles): Cholinesterases in the blood of man. J. biol. Chemistry **133**, 375 (1940).

Andrews, E., Potter, R. M., Friedemann, Th. E. und *Livingstone, Huberta M.* (Chicago, Ill.): Determination of ethyl ether in blood. J. Lab. clin. Med. **25**, 966 (1940).

Ball, G. H. (Los Angeles, Calif.): A stable capillary glass electrode for measuring the p_H of living tissue. J. Lab. clin. Med. **25**, 992 (1940). Die Versuchsanordnung bedient sich sehr kleiner Stücke lebenden Gewebes.

Beeman, J. (keine Ortsangabe): Blood alcohol determination. A modification of the *Gettler* method. Amer. J. clin. Pathol., Tech. Suppl. **4**, 45 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3297 (1940).

Bijl, F. (Laboratorium voor Biochemie, Toxikologie en Levensmiddelenleer der Universiteit van Amsterdam): Bepaling van magnesium in bloed en urine met behulp van 8-oxychinoline. Pharmac. Weekbl. **77**, 794 (1940).

Booij, J. (Amsterdam, Biochemical Laboratory of the Valeriuskliniek and Independent University): The vitamin C content of blood and cerebrospinal fluid. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 713 (1940).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Wiener klin. Wschr.; Klin. Wschr.; Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol.; Chem. Abstr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter III, VI, VII, VIII, IX.

Boyd, E. M. (Ontario, Canada): An apparatus for multiple estimation of cholesterol in oxidative micromethode. J. Lab. clin. Med. **25**, 1074 (1940).

Braier, B. (keine Ortsangabe): Colorimetric microdetermination of blood cholesterol. An. Farmac. Bioquím. **11**, 1 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4757 (1940).

Braier, B. und *Chouela, A.* (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of cholesterol in blood. Semana méd. **1939 II**, 454; durch Chem. Abstr. **34**, 3295 (1940).

Brand, E., Cahill, G. F. und *Kassell, Beatrice* (Department of Biochemistry and Urology, College of Physicians and Surgeons, Columbia University, New York): Canine cystinuria. V. Family history of two cystinuric irish terriers and cystin determinations in dog urine. J. biol. Chemistry **133**, 431 (1940).

Briggs, A. P. (keine Ortsangabe): The management of diabetes as controlled by tests of acetone in expired air. J. Lab. clin. Med. **25**, 603 (1940).

Bundschuh, H. E. (Pharmakologisches Institut der Universität Berlin): Über einen uteruswirksamen Stoff im Harn und seine Beziehung zu Oxytocin und Vasopressin. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **195**, 631 (1940).

Butler, A. M. und *Cushman, A.* (keine Ortsangabe): Distribution of ascorbic acid in the blood and its nutritional significance. J. clin. Invest. **19**, 459 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5121 (1940). Kritik der gebräuchlichsten Bestimmungsmethoden und genaue Beschreibung der angewandten Methodik.

Chaney, A. L. (keine Ortsangabe): Improvements in determination of iodine in blood. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 179 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4094 (1940).

Chevallier, A. und *Manuel, S.* (keine Ortsangabe): Determination of folliculin in urine. C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **132**, 521 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3291 (1940).

Coolidge, Th. B. (Department of Biochemistry, Duke University School of Medicine, Durham, North Carolina): Chemistry of the *van den Bergh* reaction. J. biol. Chemistry **132**, 119 (1940).

Colarusso, Andrea (keine Ortsangabe): Oxidative microdetermination of blood lipoids. Diagnostica tec. lab. (Napoli), Riv. mens. **10**, 733 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5475 (1940).

Crandall, L. A. (Department of Physiology, University of Tennessee College of Medicine, Memphis, and Department of Physiology and Pharmacology, Northwestern University Medical School, Chicago): A method for acetone bodies in blood, applicable to the determination of small amounts of mercury. J. biol. Chemistry **133**, 539 (1940).

Crismer, R. (keine Ortsangabe): Photometric estimation of conjugated glucuronic acids (in urine). C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **132**, 481 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3291 (1940).

Dietrich, A. (Stuttgart; Pathologisches Institut der Universität Tübingen): Über Wesen und Ursache der Krebskrankheit. Angew. Chem. **53**, 337 (1940). Zahlreiche Mikrobilder.

Dillon, R. T. (G. D. Searle and Company, Chicago): The colorimetric determination of cholic acid. J. biol. Chemistry **133**, Scientific Proceedings XXXIV, XXIV (1940).

Dreyfuß, A. und *Meunier, P.* (keine Ortsangabe): Photometric examination of blood plasma clotting. C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **132**, 439 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3291 (1940).

Eggleton, W. G. E. (keine Ortsangabe): The zinc and copper content of blood in beriberi in conditions associated with protein deficiency and in diabetes mellitus. Chin. J. Physiol. **15**, 33 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4780 (1940).

Eichler, O. und *Barfuß, F.* (Institut für Pharmakologie und experimentelle Therapie der Universität Breslau): Untersuchungen über den Histamingehalt des Blutes bei Infusion von Adrenalin und Histamin. Überlegungen nach dem *Le Chatelier*schen Prinzip. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **195**, 245 (1940). Die Methode von *Code* zur Histaminbestimmung im Plasma wird auf kleine Blutmengen umgearbeitet.

Ferrebee, J. W. (keine Ortsangabe): The urinary excretion of riboflavin. Fluorometric methods for its estimation. J. clin. Invest. **19**, 251 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5104 (1940).

Foord, A. G. und *Baisinger, C. F.* (keine Ortsangabe): Comparison of tests for bilirubin in urine. Amer. J. clin. Pathol. **10**, 238 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3297 (1940).

Gajatto, S. (keine Ortsangabe): Determination of small amounts of potassium chlorate in urine. Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini **69**, 26 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3292 (1940).

Goubau, M. R. (keine Ortsangabe): Spectrophotometric measurement of microamounts of alcohol in the blood. Bull. Acad. roy. Méd. Belgique **6**, 196 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3290 (1940).

Grumbrecht, P. und *Loeser, A.* (Pharmakologisches Institut der Frauenklinik der Universität Freiburg i. Br.): Künstliche Brunststoffe. Leberinsuffizienz durch 4,4′-Dioxy-x,p-Diäthylstilben? Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **195**, 445 (1940). Vergrößerungen.

Harris, L. J. und *Raymond, W. D.* (keine Ortsangabe): Assessement of the level of nutrition. A method for the estimation of nicotinic acid in urine. Biochemic. J. **33**, 2037 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3781 (1940).

Hartmann, H., Chytrek, E. und *Ammon, R.* (Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule und Medizinische Klinik der Universität Breslau): Über den Fluorgehalt des menschlichen Blutes. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **265**, 52 (1940). Genaue Beschreibung der Methodik, die eine Abänderung der Bestimmungsmethode von *Kraft* und *May* darstellt.

Hatz, Ella B. und *Széncsényi-Nagy, L.* (Medizinische Klinik der Königl. Ungarischen Franz Josef-Universität Szeged, Ungarn): Bestimmung des Insulins im Harn und Blut mit Hilfe des Stufenphotometers. Biochem. Z. **306**, 71 (1940).

Higgins, C. C. und *Mendenhall, E. E.* (keine Ortsangabe): A qualitative test for sulfapyridine [2-(p-aminobenzenesulfonamido)pyridine] and its derivatives in urinary calculi. J. Urol. **42**, 450 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5476 (1940).

Högberg, B. und *Schlenk, F.* (keine Ortsangabe): Beiträge zur Methodik der Brenztraubensäure im Blut. Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B **14**, No. 4, 1 (1940).

Hoffmann, W. S. und *Osgood, Bess* (Chicago, Ill.): The photoelectric microdetermination of nitrogenous constituents of blood and urine by direct nesslerization. J. Lab. clin. Med. **25**, 856 (1940).

Hoffmann, W. S. und *Osgood, Bess* (ebenda): A microphotoelectric method for urea determination in blood and urine by direct nesslerization. J. Lab. clin. Med. **25**, 862 (1940).

v. Hueber, E. F. (I. Medizinische Universitätsklinik in Wien): Über eine einfache Methode, Adrenalin im strömenden Blut nachzuweisen. Klin. Wschr. **19**, 664 (1940).

Jansen, B. C. P. und *Westenbrink, H. G. K.* (Amsterdam, Laboratorium voor Physiologische Chemie der Universiteit): On the determination of aneurin in urine by the thiochrome method. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 761 (1940).

Kanitz, H. R. und *Sellschopp, U.* (Hygienisches Institut der Friedrich-Wilhelm-Universität, Berlin): Die alimentäre Essigesterkurve im Blut, ihre Beeinflussung durch Hormone, durch Hormone und Glukose und durch Genußgifte. Ein Beitrag zur Frage des exogenen Blutalkohols. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 100 (1940).

Kaye, J. A. (Brooklyn, New York): Determination of total and free cholesterol in blood serum. J. Lab. clin. Med. **25**, 996 (1940).

McKelley, G. D. (New York, N. Y.): Urine bromides. A new qualitative test. J. Lab. clin. Med. **25**, 1002 (1940). 75 mg Brom im Kubikzentimeter werden noch genau bestimmt.

Kerr, St. E., with the technical assistance of *Krikor Seraidarian* (Department of Biological Chemistry, American University of Beirut, Beirut, Lebanon): The determination of purine nucleotides and nucleosides in blood and tissues. J. biol. Chemistry **132**, 147 (1940). Verbesserung der Mikromethode von *Kerr* und *Blish*.

Keys, A. (Laboratory of Physiological Hygiene, University of Minnesota, Medical School, Minneapolis): A rapid micro-*Kjeldahl* method. J. biol. Chemistry **132**, 181 (1940). Anwendung auf Stickstoffbestimmungen im Blut.

Klendshoj, N. C. und *Hubbard, R. S.* (Buffalo, N. Y.): A method for the determination of sugar in small amounts (0,02 ccm) of blood. J. Lab. clin. Med. **25**, 1102 (1940).

Klinke, J. (Biologisches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktien-

gesellschaft a. Rh., Werk Oppau): Überleben von bösartigen und normalen Geweben nach Einfrierung bis zu —253° C. Klin. Wschr. **19**, 585 (1940).

Kochnev, N. (keine Ortsangabe): The estimation of glycogen aside from other reducing substances in small quantities of blood. Bull. Biol. Méd. exp. URSS. **4**, 528 (1937); durch Chem. Abstr. **34**, 4757 (1940).

Kolomiitseva, M. (keine Ortsangabe): Ultramicroscopic analysis of blood serum. I. Blood serum of normal animals. Colloid J. (USSR.) **5**, 797 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3290 (1940).

Kraal, W. und *Filedt Kok, J. A.* (Laboratorium voor Biochemie en Levensmiddelenleer der Universiteit van Amsterdam [Direktor: Dr. *J. Temminck Groll*]): Microtitratie der chloriden in bloed. Vergelijked onderzoek der bestaande methoden, benevens een verbeterde mercurimetrische titratie met behulp van een nieuwen indicator. Pharmac. Weekbl. **77**, 652 (1940).

Kropp, K. (keine Ortsangabe): Simple micromethod for the determination of inorganic phosphorus in 0,2 ccm of blood. Z. Kinderheilkunde **61**, 601 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4408 (1940).

Kul'berg, L. M. und *Preshman, Sh. E.* (keine Ortsangabe): Phenolphthaleinate-formol method for the microchemical determination of amino-acids in blood. Biokhimiya **4**, 542 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5477 (1940).

Kyker, G. C., Webb, B. D. und *Andrews, J. C* (Department of Biological Chemistry, School of Medicine, University of North Carolina, Chapel Hill): The nephelometric determination of quinine in small amounts by means of the photoelectric colorimeter. J. biol. Chemistry **133**, Scientific Proceedings XXXIV, LVII (1940).

Letonoff, T. V. und *Reinhold, J. G.* (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of lead chromate by diphenylcarbazide. Application of a new method to the analysis of lead in blood, tissues and excreta. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 280 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4093 (1940).

Matthiessen, G. M., Lipp, P. und *Vorwerk, W.* (Medizinische Klinik Lindenburg der Universität Köln und Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Aachen): Über die Isolierung von flüchtigen Carbonylverbindungen aus Harn des Normalen. Biochem. Z. **305**, 162 (1940).

Mengel, W. G. (keine Ortsangabe): Determination of sulfanilamide in aqueous and vitreous humours after conjunctival and oral administration. Arch. Ophtalmol. (Chicago) **22**, 406 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3291 (1940).

Niendorf, Fr. (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Greifswald): Histidinausscheidung im normalen und pathologischen Harn. Klin. Wschr. **19**, 937 (1940).

Nitzescu, J. J. und *Stan-Suciu, Martha* (Physiologisches Laboratorium der Medizinischen Fakultät in Bukarest): Das Kobragift und das Vitamin C. Klin. Wschr. **19**, 1112 (1940).

Norinder, E. (keine Ortsangabe): Spectral analytical determination of the cations of the blood serum. Upsala Läkareförens Förh. **45**, 419 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4784 (1940).

Plum, P. und *Dam, H.* (Universitäts-Kinderklinik und Biochemisches Institut der Universität Kopenhagen): Eine klinisch brauchbare Methode zur Bestimmung von Prothrombin in 0,1 ccm Capillarblut. Klin. Wschr. **19**, 815 (1940).

Racker, E. (keine Ortsangabe): Histidine detection and estimation in urine. Biochemic. J. **34**, 89 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3782 (1940).

Rappaport, F. und *Reifer, J.* (keine Ortsangabe): An improved method for the determination of lactic acid in blood. New Zealand J. Sci. Technol., Sect. B **21**, 163 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3298 (1940).

Ravin, A. (Denver, Colorado): Estimation of thiocyanides in the blood with the use of permanent standards. J. Lab. clin. Med. **25**, 1204 (1940).

Reith, J. F. und *van Dijk, C. P.* (Rijks Instituut voor de Volksgezondheid): De urine-zuurbepaling in bloedserum. Pharmac. Weekbl. **77**, 1021 (1940).

Richter, Clara (keine Ortsangabe): Spectrographic determination of silicon in blood. Arbeitsschutz **1939**, 141; Chim. et Ind. **42**, 810; durch Chem. Abstr. **34**, 3297 (1940).

Riegert, A. (keine Ortsangabe). A new colorimetric microdetermination of creatinine and its application to plasma and serum. C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **132**, 535 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3292 (1940).

Riggs, D. S. und *Man, Evelyne, B.* (keine Ortsangabe): A permanganate and ashing micromethod for iodine determinations. I. Values in blood of normal subjects. J. biol. Chemistry **134**, 193 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5476 (1940).

Rosenblum, L. A. und *Jolliffe, N.* (keine Ortsangabe): Application to urine of *Bandier* and *Hald*'s method for the determination of nicotinic acid. J. biol. Chemistry **134**, 137 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5476 (1940).

Rothe, G. (keine Ortsangabe): Comparison of clinical usefulness of methods for estimating blood bilirubin. Z. ges. exp. Med. **106**, 338 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3294 (1940).

Schlenk, F., Lindberg, B. und *Tingstam, S.* (keine Ortsangabe): Determination of cocarboxylase in blood. Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **13**, No. 21, 11 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5108 (1940).

Schmidt, O. (keine Ortsangabe): Gas-analytical detection of minute amounts of carbon monoxide in the blood. Z. klin. Med. **136**, 151 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4094 (1940).

Schultz, J. und *Lewis, H. B.* (Department of Biological Chemistry, Medical School, University of Michigan, Ann Arbor): The excretion of volatile selenium compounds after the administration of sodium selenite to white rats. J. biol. Chemistry **133**, 199 (1940).

Schumm, O. und *Knop, G.* (keine Ortsangabe): Porphyrin content of blood and its estimation. Z. ges. exp. Med. **106**, 252 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3294 (1940).

Schwenkenbecher, W. (keine Ortsangabe): Step photometric bilirubin determinations in serum in various diseases. Z. klin. Med. **136**, 116 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4092 (1940).

Sinclair, H. M. (keine Ortsangabe): The estimation of vitamin B_1 in blood. II. A further modification of *Meiklejohn*'s method. Biochemic. J. **33**, 2027 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3781 (1940).

Schmidt, H.-G. (Medizinische Universitätsklinik Erlangen): Untersuchungen über die Eisen-Phenanthrolin-Verbindung. (Ein Beitrag zur Methodik der Serumeisenbestimmung.) Biochem. Z. **305**, 104 (1940).

Stempel, B. (Chemische Untersuchungsstelle des Wehrkreises VI, Münster i. W.): Vereinfachung der Blutalkoholbestimmung nach *Widmark*. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **81**, 361 (1940).

Swaminathan, M. (keine Ortsangabe): The urinary excretion of nicotinic acid. Indian J. med. Res. **27**, 417 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4439 (1940).

Talbot, N. B., Butler, A. M. und *MacLachlan, E.* (Department of Pediatrics, Harvard Medical School and Infant's and Children's Hospitals, Boston): The colorimetric assay of total, α- and β-17-ketosteroids in extracts of human urine. J. biol. Chemistry **132**, 595 (1940).

Talbot, N. B., Wolfe, J. K., MacLachlan, E. A., Karush, F. und *Butler, A. M.* (keine Ortsangabe): The colorimetric assay of weakly phenolic ketones, "estrone", in extracts of human urine. J. biol. Chemistry **134**, 319 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5476 (1940).

Vonesch, E. E. (keine Ortsangabe): Determination of total iron in blood by the Prussian blue reaction, using a Leif photometer. An. Farmac. Bioquim. **10**, 124 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3777 (1940).

Voris, L., Ellis, G. und *Maynard, L. A.* (keine Ortsangabe): The determination of neutral-fat glycerol in blood with periodate. Application to the determination of arterio-venous differences in neutral fat. J. biol. Chemistry **133**, 491 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3294 (1940).

Wang, Chih Yi und *Chu, Fu Tang* (keine Ortsangabe): Micromethod for the determination of erythrocyte sedimentation rate in children. Chin. medical. J. **55**, 220 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4757 (1940).

Weichselbaum, T. E., Somogyi, M. und *Rusk, A. A.* (Laboratory of the Jewish Hospital of St. Louis, St. Louis): A method for the determination of small amounts of potassium. J. biol. Chemistry **132**, 343 (1940).

Werle, E. und *Effkemann, G.* (Laboratorium der Chirurgischen Klinik und der Frauenklinik der Medizinischen Akademie, Düsseldorf): Schnellmethode zur Schwangerschaftsbestimmung. Klin. Wschr. **19**, 717 (1940).

Wernimont, G. und *Hopkinson, F. J.* (keine Ortsangabe): Microtitration of selenium as applied to abnormal amounts of selenium in urine.

Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 308 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4408 (1940).

West, E. S., Christensen, B. E. und *Rinehart, R. E.* (Department of Biochemistry, University of Oregon, Medical School Portland): An improved microtitration method for the determination of carbon dioxide in blood and other fluids. J. biol. Chemistry **133**, Scientific Proceedings XXXIV, CVII (1940); J. biol. Chemistry **132**, 681 (1940).

Widenbauer, S. und *Bassenberg, H.* (Kinderklinik der Medizinischen Akademie Danzig und der Landes-Kinderklinik, Posen): Der Aneurin- und Cocarboxylasegehalt von Säuglingsorganen. Klin. Wschr. **19**, 768 (1940).

Yang, E. F. und *Platt, B. S.* (keine Ortsangabe): The estimation of free vitamin B_1 in pure preparations, food and urine. Chin. J. Physiol. **14**, 259 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4815 (1940).

Zimmer, E. (Medizinische Klinik, Hamburg): Spektralanalytische Untersuchungen über den Magnesiumgehalt des Blutes bei verschiedenen Krankheiten. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 93 (1940).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Bavis, D. F. (Lincoln, Neb.): 145 drunken drivers. A blood and urine alcohol study. J. Lab. clin. Med. **25**, 823 (1940).

Beeman, J. (keine Ortsangabe): Blood alcohol determination. A modification of the *Gettler* method. Am. J. clin. Pathol., Techn. Suppl. **4**, 45 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3297 (1940).

Bosse, R. A. und *Fehder, P.* (keine Ortsangabe): A microcolorimetric method for the determination of copper in ampoulles of iron, arsenic and copper. J. Amer. pharmac. Assoc. **29**, 141 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3446 (1940).

Brüning, A. (keine Ortsangabe): Über den Nachweis von Cocain in der chemischen Toxikologie. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 93 (1940). Eine größere Anzahl von Mikrobildern.

Bykhovskaja, M. S. (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of vapours of nitrobenzene, azobenzene, aniline and benzidine in air. Org. chem. Ind. (USSR) **6**, 638 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5375 (1940).

Cahen, E. und *Feuer, H.* (keine Ortsangabe): Microelectrophotometric determination of morphine. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 1907 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3437 (1940).

Cherkasov, V. M. (keine Ortsangabe): Determination of small amounts of zinc in eye drops. Farmatsiya **1939**, No. 1, 13; Khim. Referat Zhur. **1939**, No. 7, 67; durch Chem. Abstr. **34**, 5599 (1940).

Dultz, G. (Institut für Arzneimittelforschung und Arzneimittelprüfung,

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges.; Pharmaz. Zentralhalle Deutschland; Pharmac. Weekbl.; Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol.; Chem. Abstr.; siehe außerdem sinngemäß in den Abschnitten I, II, III, IV, V, VII, IX.

München): Beitrag über pharmazeutische Eisenpräparate und deren Bestimmung. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **81**, 37 (1940). Schluß der Arbeit: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **81**, 49 (1940).

Dultz, G. (ebenda): Nachweis und Bestimmung von β-Phenylisopropylamin und β-Phenylisopropylmethylamin. Z. analyt. Chem. **120**, 84 (1940).

van Eck, J. und *van Marle, P. H.* (keine Ortsangabe): The identification of bromine in wargas materials. Pharmac. Weekbl. **77**, 142 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3842 (1940).

Evans, R. D. und *Goodman, Cl.* (keine Ortsangabe): Determination of the thoron content of air and its bearing on lung-cancer hazards in industry. J. ind. Hyg. Toxicol. **22**, 89 (1940): durch Chem. Abstr. **34**, 4334 (1940).

Gabel, W. (Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule, Hannover): Beitrag zur Problematik der Blei-Porphyrinurie. (Untersuchungen am Harn von Pflanzenfressern.) Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **195**, 365 (1940).

Gornyi, Yu Ya. (keine Ortsangabe): A microchemical method for the detection of nicotine. Farmatsiya **1939**, No. 2, 19; Khim. Referat Zhur. **1939**, No. 7, 67; durch Chem. Abstr. **34**, 4525 (1940).

Guimarães, C. C. und *Póvoa, O. P.* (keine Ortsangabe): Some microchemical reactions of methylxanthine. Arquiv. hig. saúde publica (Sao Paulo) **4**, No. 7, 105 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3439 (1940).

Hagemeier, A. (Pharmakologisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster): Stufenphotometrische Bestimmungen verschiedener herzwirksamer Glykoside und Genine und Beurteilung ihres Reinheitsgrades. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 195 (1940).

Hollmann, E. C. M. J. (keine Ortsangabe): De bepaling van het ascorbinezuur-gehalte van tabletten. Chem. Weekbl. **77**, 393 (1940).

Hoover, J. E. (keine Ortsangabe): Chemistry in crime detection. J. Amer. chem. Soc. **18**, 402 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4695 (1940). Eine Zusammenfassung von Methoden und Anwendungsmöglichkeiten.

Jaretzky, R. und *Riese, E.* (Pharmakognostisch-botanisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig): *Radix* und *Herba convulvi sepii* als ein heimischer Ersatz für *Tubera Jalapae*. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **278**, 241 (1940).

Jonescu-Matiu, Al., Popescu, C. und Mme. *Constantinescu, O.* (keine Ortsangabe): Microdetermination of ethyl alcohol in pharmaceutical preparations. Determination of chromic index. J. Pharmac. Chim. **30**, 252 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4859 (1940).

Jousma, A. S. (Leiden Pharmaceutisch Laboratorium der Rijksuniversiteit): Het aantonen van geringe hoevelheden mosterdgas. Pharmac. Weekbl. **77**, 246 (1940).

Kastner, E. P. (keine Ortsangabe): The photocolorimetric determination of hydrogensulfide in air. J. appl. Chem. (USSR) **12**, 1097 (in French 1103) (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3203 (1940).

Kelbling, W. (Pharmakologisches Institut der Universität Leipzig): Schutzwirkung des Nebenschilddrüsenhormons gegen Vergiftung mit Curarin. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **195**, 567 (1940).

Kersey, R. W. (keine Ortsangabe): Determination of small amounts of formaldehyde in air. Analyst **65**, 203 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4016 (1940).

Kofler, L. (Pharmakognostisches Institut der Universität Innsbruck): Die Schmelzpunkt-Mikrobestimmung als Arzneibuchmethode. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **278**, 350 (1940).

Kooij, R. (keine Ortsangabe): Determination of the vitamin C content of the blood and urine in certain cutaneous and veneral diseases. Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **84**, 1394 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4791 (1940).

Morehead, F. F. (keine Ortsangabe): Determination of carbon disulfide in air by means of copper and diethylamine in 2-methoxy-ethanol. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 373 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5375 (1940).

Müller, W. (Hygienisches Institut der Hansestadt Hamburg [Direktor Prof. Dr. *K. Süpfle*], Abteilung VI [Vorstand Prof. Dr. *L. Schwarz*]): Über Phosphorwasserstoffvergiftung (Tierversuche). I. Mitteilung. Akute und subakute Vergiftung. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **195**, 184 (1940). Mikrobilder verschiedener Organe.

Oelkers, H.-A. (Pharmakologisches Institut der Universität Hamburg [Direktor: Prof. Dr. *E. Keeser*]): Vergleichende Untersuchungen über die Wirkungsstärke des Morphins und seiner Derivate. I. Mitteilung. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 296 (1940).

Okida, Keiti (keine Ortsangabe): Urotropine and formaldehyde contents of urine after urotropine administration in health and disease of the urinary tract. Estimation of formaldehyde in urotropine urines. Tohoku J. exp. Med. **37**, 491 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5162 (1940).

Reith, J. F. und *van Dijk, C. P.* (keine Ortsangabe): Microdetermination of mercury in biological material in cases of chronic poisoning. Chem. Weekbl. **77**, 186 (1940).

Sánchez, R. und *Rodriguez, M.* (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of lead by diphenylthiocarbazone (dithizone). Its importance in toxicology and in the diagnosis of lead poisoning. An. quim. farm. (Chile) **1939**, 89; durch Chem. Abstr. **34**, 3202 (1940).

Schenk, G., Schreber, W. und *Graf, H.* (Pharmazeutisches Institut der Universität München und Pflanzenchemische Forschungsabteilung der Firma Knoll A.-G., Ludwigshafen a. Rh.): Die kolorimetrische Bestimmung der Bitterstoffe von *Lactuca virosa*. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **278**, 337 (1940).

Seifert, R. (Wissenschaftliche Abteilung der Firma Caesar & Loretz, Halle a. Saale): Die Mikrosublimation als Methode der praktischen Drogenuntersuchung. Dtsch. Apotheker-Ztg. **55**, 576 (1940).

Seifert, R. (ebenda): Die Mikrosublimation als Methode der praktischen Drogenuntersuchung. Schluß. Dtsch. Apotheker-Ztg. **55**, 584 (1940).

Shereshvskaya, I. S. (keine Ortsangabe): Determination of small quantities of aromatic nitro compounds in air. Org. chim. Ind. (USSR) **6**, 592 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5017 (1940).

Stelzer, S. (Chirurgische Universitätsklinik Tübingen): Die Bestimmung des Prontosil solubile im Vollblut und Blutplasma nach seiner Isolierung mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 133 (1940).

Straub, W. und *Amann, A.* (Pharmakologisches Institut der Universität München): Nikotin und Diätetik des Tabakrauchens. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 429 (1940).

Straub, W. und *Triendl, E.* (Pharmakologisches Institut der Universität München): Über die Messung analgetisch-sedativer Wirkungen am Tier und die Übertragbarkeit der Messungsresultate auf den Menschen. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **195**, 481 (1940).

Thivolle, L. und *Sonntag, G.* (keine Ortsangabe): Chromometry and its microanalytical applications. I. General principles. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 1353 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4016 (1940).

Toffoli, C. (keine Ortsangabe): Microdetermination of nitroglycerin in pharmaceutical preparations. Rend. ist. Sanita pubbl. **2**, 587 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4521 (1940).

Vastagh, G. (Chemische Abteilung des Staatlichen Ungarischen Hygienischen Institutes, Budapest): Die Bestimmung von Aneurin (Vitamin B_1) in Arzneipräparaten. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **81**, 109 (1940).

Vastagh, G. (ebenda): Die Bestimmung von Aneurin (Vitamin B_1) in Arzneipräparaten. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **81**, 124 (1940). Schluß obiger Arbeit.

De Waal, J. W. (Wageningen): De bepaling van jodium naast kinine. Pharmac. Weekbl. **77**, 1002 (1940).

Wehrli, S. (Zürich, Gerichtlich-medizinisches Institut der Universität): Quantitative mikrochemische Bestimmung von Silber für toxikologische Analysen. Helv. chim. Acta **23**, 1197 (1940).

Zwikker, J. J. L. und *Steenhauer, A. J.* (Leiden, Pharmaceutisch Laboratorium der Rijks Universiteit): Over de verdeeling van veronal in de hersenen bij een acute veronal vergifting. Pharmac. Weekbl. **77**, 2 (1940).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Cassill, C. C. (keine Ortsangabe): Report on (the determination of) arsenic (in foods). J. Assoc. off. agric. Chemists **23**, 297 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5186 (1940).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.; Chem.

Clifford, P. A. (keine Ortsangabe): Report on (the determination of) fluorine (in foods). J. Assoc. off. agric. Chemists **23**, 303 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5186 (1940).

Clifford, P. A. (keine Ortsangabe): Report on (the determination of) lead (in foods). J. Assoc. off. agric. Chemists **23**, 307 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5187 (1940).

Dam, H., Glavind, J. und *Nielsen, N.* (Biochemisches Institut der Universität und Carlsberg-Laboratorium Kopenhagen): Weitere Untersuchungen über die Bildung und Bedeutung des Vitamin K im Pflanzenorganismus. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **265**, 80 (1940).

Diemair, W. und *Arnold, F.* (Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie in Frankfurt a. Main und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München): Beitrag zur Rotschönung der Weine und Moste. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 529 (1940).

van Dijk, C. P. (Utrecht): Het dithizon en zijn toepassingen. II. De bepaling van koper, zink en lood in drinkwater. Pharmac. Weekbl. **77**, 842 (1940).

Drabkin, D. L. (keine Ortsangabe): Report on (the determination of) copper (in foods). J. Assoc. off. agric. Chemists **23**, 301 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5186 (1940).

Fink, H. und *Münder, H.* (keine Ortsangabe): Semimicromethod for determination of carbon in dilute aqueous solutions especially those of the fermentation industries. Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **2**, 371; Wschr. Brauerei **56**, 201 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3620 (1940).

Fraps, G. S. und *Fudge, J. F.* (keine Ortsangabe): Estimation of iodine in soils, plant material and waters. J. Assoc. off. agric. Chemists **23**, 164 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3615 (1940).

Free, A. H. und *Bing, F. C.* (keine Ortsangabe): Wheat as a dietary source of iron. J. Nutrit. **19**, 449 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4773 (1940).

Friese, W. und *Richtsteiger, F.* (Staatliche Landesstelle für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden): Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode von Formol in formalinhaltigen Abwässern. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **81**, 85 (1940).

De Giacomi, R. (keine Ortsangabe): Determination of tin in foodstuffs by dithiol. Analyst **65**, 216 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4163 (1940).

Griebel, C. und *Heß, G.* (Preußische Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel- und gerichtliche Chemie in Berlin-Charlottenburg): Der C-Vitamingehalt des Blütennektars bestimmter Labiaten. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 168 (1940).

Großfeld, J. (Preußische Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel- und gerichtliche Chemie, Berlin-Charlottenburg): Ermittlung des Eigehaltes von Eierteigwaren und ihre Unterscheidung von Zuberei-

---

Weekbl.; Z. Unters. Lebensmittel; Chem. Abstr.; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten II, III, IV, VI.

tungen mit Pflanzenphosphatiden. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 113 (1940).

Hackl, O. (Chemisches Laboratorium der Reichsstelle für Bodenforschung, Zweigstelle Wien): Eine empfindliche und charakteristische Reaktion des Urans, die sich zu einer neuen Bestimmung von Uranspuren eignet. Z. analyt. Chem. **119**, 321 (1940).

Hoagland, D. R. (keine Ortsangabe): Minute amounts of chemical elements in relation to plant growth. Science (New York) **91**, 557 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5115 (1940).

Holland, E. B. und *Ritchie, W. S.* (keine Ortsangabe): Report on (the determination of) zinc (in foods). J. Assoc. off. agric. Chemists **23**, 392 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5186 (1940).

Javillier (keine Ortsangabe): Milk and the resupplying of man with vitamines. C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **26**, 391 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5118 (1940).

Kodicek, E. (keine Ortsangabe): Estimation of nicotinic acid in animal tissues, blood and certain foodstuffs. I. Method. Biochemic. J. **34**, 712 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5477 (1940).

Kodicek, E. (keine Ortsangabe): Estimation of nicotinic acid in animal tissues, blood and certain foodstuffs. II. Applications. Biochemic. J. **34**, 724 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5478 (1940).

Komm, E. und *Flügel, J.* (Institut für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächsischen Technischen Hochschule, Dresden): Untersuchungen über das Brotaroma. III. Colorimetrische Methode zur Bestimmung von Diacetyl, Acetoin und Butylenglykol in Backwaren. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 246 (1940).

Kul'berg, L. M. (keine Ortsangabe): The use of the *Pulfrich* photometer for the determination of traces of heavy metals in food products. Vosprosy Pitaniya **8**, No. 5, 75 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4816 (1940).

Marcq, J. und *Manil, P.* (keine Ortsangabe): Determination of vitamin B_1 (aneurin) in extracted and non-extracted dried yeasts. Use of an animal test and a vegetative test. Bull. Inst. agronom. Stat. Rech. Gembloux **8**, 172 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4220 (1940).

Moir, G. M. und *Andrews, E. D.* (keine Ortsangabe): Methods for estimating iron and copper content of butter. New Zealand J. Sci. Technol., Sect. A **21**, 249 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5190 (1940).

Nordal, A. (Pharmazeutisches Institut der Universität, Abteilung für Pharmakognosie, Blindern, Oslo): Über Sedoheptose in norwegischen Crassulacaeen. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **278**, 289 (1940). Mikrobilder.

Pearson, R. W. (keine Ortsangabe): Determination of organic phosphorus in soils. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **34**, 3858 (1940).

Pyatniskii, M. P. und *Selyukova, M. N.* (keine Ortsangabe): A simplified colorimetric method of determining carbohydrates in tobacco as an index of its quality. Vsesoyuz. Nauch. Issledovatel. Inst. Tabach.

Makhoroch. Prom. No. **140**, 57 (in English 75) (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4861 (1940).

Roberts, H. L., Beardsley, C. L. und *Taylor*, jr., *L. V.* (keine Ortsangabe): Determination of iron in liquid food products. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 365 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5188 (1940).

Roth, H. und *Schuster, Ph.* (Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft): Die präparative Darstellung von Monoaminophosphatiden aus Pflanzen und ihre quantitative Bestimmung. Angew. Chem. **53**, 273 (1940).

Sandera, K. (The Czech Sugar Research Institute, Prague-Veřechovska): Conductometric determination of soluble ash. Collection tschechischer chemischer Forschungsarbeiten **11**, 568 (1939).

Schätzlein, Ch. und *Fox-Timmling, E.* (Chemische Abteilung der Staatlichen Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau, Neustadt an der Weinstraße): Untersuchungen über den Vitamin C-Gehalt von Gemüse und Obst. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 157 (1940).

Schätzlein, Ch. (ebenda): Die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in Süßmosten. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 164 (1940).

Schuphan, W. (Institut für Gemüsebau, Großbeeren, der Versuchs- und Forschungsanstalt für Gartenbau, Berlin-Dahlem): Über den Einfluß von Standort und Düngung auf den Provitamin A-Gehalt der Gemüse. Eine Stellungnahme. Biochem. Z. **305**, 323 (1940).

Scheunert, A. (keine Ortsangabe): Vorläufige Stellungnahme zur vorstehenden Abhandlung von *W. Schuphan*. Biochem. Z. **305**, 332 (1940).

Shedov, V. P. (keine Ortsangabe): A method for the determination of arsenic in food products by means of a differential photocolorimeter. Lab. Prakt. (USSR) **14**, No. 11, 28 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3377 (1940).

Sirks, H. A. (keine Ortsangabe): The determination of the iron content of water used in butter making. Verslag. Landb. Onderzoek No.45 C, 575 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5189 (1940).

Sirotinina, O. N. (keine Ortsangabe): The determination of *Hyoscyamus niger* in flour and bread. Vosprosy Pitaniya 8, No. 1, 68 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4817 (1940).

Sjöberg, K. und *Jersin, Margareta* (keine Ortsangabe): A rapid method for determining phosphorus in hay. Svensk. kem. Tidskr. **52**, 6 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4176 (1940).

Smit, J. und *Mulder, E. G.* (Wageningen, Microbiological Laboratory of the Agricultural University): Biological estimation of copper and magnesium in soils and plants. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 623 (1940).

Swaminathan, M. (keine Ortsangabe): Chemical estimation of vitamin B_6 in foods by means of the diazoreaction and the phenol reagent. Nature (London) **145**, 780 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5549 (1940). 10 γ können leicht bestimmt werden.

Sylvester, N. D. und *Lampitt, L. H.* (keine Ortsangabe): The determination

of cobalt in foods. J. Soc. chem. Ind. **59**, 57 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4163 (1940).

Thaler, H. und *Schulte, K. E.* (Universitätsinstitut und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München): Die Carotinoide der gelben Pfirsiche. Biochem. Z. **306**, 1 (1940)

Tokuoka, Matuo und *Zyo, Luisen* (keine Ortsangabe): The effects of microelements on the growth of vegetables. IV. The effect of boron on the turnip (*Brassica campestris, L. var. rapifera Metz*). J. Sci. Soil Manure, Japan **14**, 211 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4763 (1940).

Tóth, E. und *Kardos, R. F.* (Königlich-ungarisches Landesinstitut und chemische Zentralversuchsanstalt, Budapest): Nachweis von Fettabakterin (p-Chlorbenzoesäure) im Schafkäse. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 565 (1940).

Uber, F. M. (keine Ortsangabe): Microincineration and ash analysis. Botanic. Rev. **6**, 204 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4697 (1940). Analysen zur Bestimmung der Verteilung von Mineralsalzen in Pflanzengeweben.

Vastagh, G. (keine Ortsangabe): The determination of arsenic-containing wargases in foods. Ber. ung. pharmaz. Ges. **16**, 191 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4163 (1940).

Vastagh, G. (Chemische Abteilung des Ungarischen Staatlichen Hygienischen Instituts Budapest): Über den Nachweis von arsenhaltigen Kampfstoffen in Lebensmitteln. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **81**, 269 (1940).

Vastagh, G. (ebenda): Über den Nachweis von arsenhaltigen Kampfstoffen in Lebensmitteln. Schluß. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **81**, 277 (1940).

Villela, G. G. (keine Ortsangabe): Determination of vitamin B_1 (aneurine, thiamine) in maté herb. Mem. Inst. Oswaldo Cruz **34**, 237 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4825 (1940).

Wenusch, A. (keine Ortsangabe): Tabakuntersuchungen. VI. Mitteilung. Eiweißbestimmung im Preßsaft von frischen Tabakblättern. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 267 (1940).

Wilcox, L. V. (keine Ortsangabe): Determination of boron in plant materials. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 341 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5016 (1940).

Winkler, W. O. (keine Ortsangabe): Report on (the determination of) mercury (in foods). J. Assoc. off. agric. Chemists **23**, 310 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5187 (1940).

Wolf, J. (Reichsinstitut für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe): Orientierende Versuche über die Verteilung des Vitamin C in der Kartoffelknolle. Biochem. Z. **305**, 294 (1940).

Yang, E. F. und *Platt, B. S.* (keine Ortsangabe): The estimation of free vitamin B_1 in pure preparations, food and urine. Chin. J. Physiol. **14**, 259 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4815 (1940).

Zaitseva, A. A. (keine Ortsangabe): Rate of greening in wheat seedlings

as influenced by their endosperm. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **17**, 489 (1940).

Zelenin, M. M. (keine Ortsangabe): Quantitative determination of thiourea in fungus extracts by a spectral method. Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. biol. **1939**, 832; durch Chem. Abstr. **34**, 4404 (1940).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Amon (keine Ortsangabe): Methods for the detection of toxic gases in industry. Carbon monoxide. Dep. sci. ind. Res. (London) Leaflet No. **7**, 9 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3204 (1940).

Bacq, Z. M. (keine Ortsangabe): A test for acetylcholine in sea water. Arch. int. Physiol. **49**, 20 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5108 (1940).

Chirnoaga, E. (ebenda): Verfahren zur Trennung des Zinns vom Kupfer, angewendet bei der Analyse von Bronze. Z. analyt. Chem. **120**, 88 (1940).

Evans, R. N., Davenport, J. E. und *Revukas, A. J.* (keine Ortsangabe): Microgravimetric determination of active hydrogen with the *Grignard* reagent. Application to analysis of impregnated paper insulating tapes. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 301 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4696 (1940).

Gad, G. (keine Ortsangabe): Detection and determination of nitrates in water in the presence of carbohydrates and chlorides. Kl. Mitt. Mitglieder Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. **15**, 82 (1939); Dep. sci. ind. Res. (London) Water Pollution Research Summary Current Lit. **12**, No. 12, 410 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5212 (1940).

Gad, G. (keine Ortsangabe): The colorimetric determination of aluminium in water by means of alizarine. Kl. Mitt. Mitglieder Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. **15**, 126 (1939); Dep. sci. ind. Res. (London) Water Pollution Research Summary Current Lit. **12**, No. 12, 409 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5212 (1940).

Hintzelmann, U. und *Daisky, A.* (Städtisches Forschungsinstitut für Bäderkunde und Stoffwechsel in Wiesbaden): Gibt es eine entgiftende Wirkung von Mineralwässern gegenüber Spartein? Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **195**, 203 (1940).

Isibasi, Masayosi und *Kurata, Kozo* (keine Ortsangabe): Determination of lithium in sea water and bittern. J. chem. Soc. Japan **60**, 1109 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4314 (1940).

Johnson, Ch. M. (keine Ortsangabe): Determination (and detection) of lead in carbon and alloy steels. Metal Progr. **35**, 383 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4012 (1940).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.; Chem. Weekbl.; J. Soc. chem. Ind. Japan; Chem. Abstr.; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und in Abschnitt IX.

Kvalheim, A. und *Strok, L. W.* (Oslo and Saratoga Springs, N. Y. [USA.]): Spectrochemical determination of scandium in silicate rocks. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 221 (1940).

Kuroda, Kazuo (Chemical Institute, Faculty of Science, Imperial University of Tokyo): The occurence of gallium in the hot springs of Japan. Bull. chem. Soc. Japan **15**, 234 (1940).

Kuroda, Kazuo (ebenda): The occurence of beryllium in the hot springs of Japan. Bull. chem. Soc. Japan **15**, 237 (1940).

Mann, K. E. (Bitterfeld: Metall-Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Abteilung Elektronmetall, Bitterfeld): Die quantitative Spektralanalyse der Hydronaliumlegierungen. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 108 (1940).

Melvin, E. H., O'Connor, R. T., Wulf, O. R. und *Kunsmann, C. H.* (keine Ortsangabe): Quantitative spectroscopic analysis of important trace elements in mixed fertilizers. J. Assoc. off. agric. Chemists **23**, 282 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5236 (1940).

Müller, W. und *Sieverts, A.* (Chemisches Laboratorium der Friedrich-Schiller-Universität, Jena): Gewichtsanalytische, colorimetrische und spektralanalytische Verfahren zur Bestimmung von Cadmium, Kupfer, Eisen, Blei und Zink. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 332 (1940).

Novák, J. V. A. (Physikalisch-chemisches Institut der tschechischen Karls-Universität Prag): Polarographische Studien mit der tropfenden Quecksilberelektrode. LXXXIII. Bestimmung von Spuren Nitrobenzol in Anilin. Collection tschechischer chemischer Forschungsarbeiten **11**, 573 (1939).

Oettel, F. (Radebeul b. Dresden): Über das Vorkommen und die Bestimmung von Perchlorat im käuflichen chlorsauren Kali. Chemiker-Ztg. **63**, 371 (1940).

Reif, G. (Chemisches Laboratorium des Reichsgesundheitsamtes): Versuche über das Verhalten von Aluminium und Aluminium-Legierungen gegen Bier. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 191 (1940).

Schleicher, A. (Chemisches Institut der Technischen Hochschule Aachen): Die Bestimmung von Calcium in Bleilegierungen. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 319 (1940).

Schließmann, O. (Chemisches Laboratorium der Friedrich Krupp A. G., Essen): Zur spektralanalytischen Bestimmung von Niob und Tantal in hochlegierten Eisen- und Stahlproben. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 238 (1940).

Sergeeva, M. M. (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of o-nitraniline in the production of p-nitraniline. Org. Chem. Ind. USSR **7**, 150 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5376 (1940).

Serowy, F. (Kali-Forschungsanstalt, Berlin): Forschung und Entwicklung der Kristallisationstechnik in der deutschen Kaliindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Kornfrage. Chem. Fabrik **13**, 257 (1940). Mikrobilder.

Short, G. S. und *Schulze, W. A.* (keine Ortsangabe): (Determination of)

traces of copper in gasoline (refined by the *Perco* copper chloride process). Nat. Petrol. News **31**, No. 16, 162 R (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3484 (1940).

Skopintsev, B. A. und *Mityagina, O. V.* (keine Ortsangabe): The "iodine sample" method for determination of dissolved oxygen in water in the presence of reducing agents. J. Chim. appl. USSR **12**, 1250 (in German 1252) (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3407 (1940).

Sperl, R. (Meerane): Bestimmung geringer Mengen Molybdän in Stählen, Ferrovanadin und Salzen. Chemiker-Ztg. **63**, 363 (1940).

Weigelt, J. (Halle a. d. S.): Der heutige Stand der Geiseltalforschung. Naturwiss. **28**, 361 (1940). Eine Reihe von Mikrobildern.

Wolbank, F. (keine Ortsangabe): Spectrographic analysis of aluminium alloys. Z. Metallkunde **31**, 257 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 5015 (1940).

Worner, H. W. (keine Ortsangabe): Determination of oxygen in lead and some lead alloys. J. Inst. Metals **66**, 131 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4013 (1940).

Ulmer, R. C. (keine Ortsangabe): Determination by the evaporation method of small amounts of dissolved solids in water, such as condensed steam from boilers. Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **39**, 1221 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4499 (1940).

Zav'yalov, J. N. (keine Ortsangabe): Fluorine in the underground waters of the Khibin region. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **26**, 232 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 5212 (1940).

v. Zeerleder, A. und *Rohner, F.* (Neuhausen, Forschungslaboratorium der Aluminium-Industrie A. G.): Die Emissionsspektralanalyse als quantitative Serienmethode. Anwendung zur Analyse von Reinaluminium. Helv. chim. Acta **23**, 1287 (1940).

IX. Apparative Behelfe.[1]

Ball, G. H. (Los Angeles, Calif.) A stable capillary glass electrode for measuring the p_H of living tissue. J. Lab. clin. Med. **25**, 992 (1940). Die Versuchsanordnung gestattet die Messung an sehr kleinen Stücken lebenden Gewebes.

Boyd, E. M. (Ontario, Canada): An apparatus for multiple estimations of cholesterol in oxidative micromethod. J. Lab. clin. Med. **25**, 1074 (1940).

Bürger, K. (Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München): Eine neue maßanalytische Mikromethode zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen. Chem. Fabrik **13**, 218 (1940).

Bürger, K. (ebenda): Die mikromaßanalytische Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen. Chem. Fabrik **13**, 305 (1940).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; J. Lab. clin. Med.; Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.; Chem. Abstr.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Bürger, K. (ebenda): Eine neue Universalfüllung des Verbrennungsrohres für die Mikro-Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung. Chem. Fabrik **13**, 325 (1940).

Consolazio, W. V. und *Talbott, J. H.* (Medical Clinic of the Massachusetts General Hospital and the Fatigue Laboratory, Morgan Hall, Harvard University, Boston): The determination of total base in biological material by electrodialysis. J. biol. Chemistry **132**, 753 (1940).

Eichler, H. (keine Ortsangabe): A rapid operating colorimeter. Dtsch. Zuckerind. **65**, 118 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3939 (1940).

Fenner, E. (Physikalisches Institut der Universität Erlangen): Die Verwendung der elektrodenlosen Ringentladung im hochfrequenten Magnetfeld zur spektralanalytischen Spurensuche. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 164 (1940).

Hanemann, H. (keine Ortsangabe): A microhardness tester. Z. Metallkunde **32**, 35 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3542 (1940).

Heller, H. (keine Ortsangabe): A simple apparatus for the determination of the specific gravity of small amounts of fluid. J. Physiology **98**, 3 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4095 (1940).

Kuck, J. A. und *Loewenstein, E.* (keine Ortsangabe): The new *Sartorius-Ramberg* microbalance. J. chem. Educat. **17**, 171 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3542 (1940).

Lange, B. (Berlin-Zehlendorf): Ein neues lichtelektrisches Fluorescenz-Colorimeter. Chem. Fabrik **13**, 357 (1940).

Oriol, A. (keine Ortsangabe): Microgasometer. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 1337 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3291 (1940).

Seuberling, O. (Nervenabteilung der Medizinischen und Nervenklinik der Universität Würzburg): Beschreibung eines Mikro-Extraktions- und Veraschungsapparates. Biochem. Z. **305**, 89 (1940).

Thimann, K. V. und *Commoner, B.* (keine Ortsangabe): A differential volumeter for micro-respirometer measurements. J. gen. Physiol. **23**, 333 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 4759 (1940).

Mattice, Marjorie R., Gannon, Catherine F. und *Greene, C. H.* (keine Ortsangabe): Spectrocolorimetry; adaption of a colorimeter for evaluating absorption spectra. J. Lab. clin. Med. **25**, 629 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3780 (1940).

Zamenhof, S. (keine Ortsangabe): A method and instrument for the measurement of very small amounts of heat and very small changes of temperature. Rev. sci. Instruments **11**, 123 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 3952 (1940).

Buchbesprechungen.

Allgemeines Deutsches Gebührenverzeichnis für Chemiker. (7. Auflage.) Aufgestellt vom Gebührenausschuß für chemische Arbeiten unter Führung des Vereines Deutscher Chemiker. 115 S. Berlin: Verlag Chemie. 1940. RM 7,50.

Es bedarf wohl kaum mehr einer besonderen Erwähnung, welche Bedeutung dieses seit vielen Jahren bewährte Gebührenverzeichnis sowohl für die Chemiker und Anstalten, die technisch-, lebensmittel-, gerichts-chemische usw. Untersuchungen auszuführen haben, als auch für alle diejenigen Stellen besitzt, die solche Untersuchungen vergeben. Da der Inhalt des Verzeichnisses in der Tat so gut wie alle Arten von Bestimmungen und Untersuchungen umfaßt, die gewöhnlich in der Praxis vorkommen, ist das Buch für die genannten Benutzerkreise ein unentbehrlicher Wegweiser geworden, dessen künftige Auflagen stets gleiches Interesse finden werden.

F. Hecht-Wien.

Manfred von Ardenne: **Elektronen-Übermikroskopie.** Physik, Technik, Ergebnisse. Mit einem Titelbild, einer photographischen Tafel und 404 Abb. XVI und 396 S. Berlin: Julius Springer. 1940. RM 54,—; geb. RM 57,60.

In den ersten Kapiteln setzt sich der Verfasser mit den allgemeinen physikalischen Grundlagen der Elektronenmikroskopie ohne Beschränkung auf bestimmte optische Anordnungen auseinander. Im darauffolgenden Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen des Elektronenmikroskops näher erläutert. Das nächste Kapitel behandelt die theoretischen Fundamente der Elektronensondenmikroskopie. Hier geht der Verfasser nach kurzer Besprechung des Prinzips der Elektronensondenmikroskopie auf sein Elektronenrastermikroskop, auf das Elektronenschattenmikroskop (nach *Boersch-v. Ardenne*) und auf sein Röntgenstrahlenschattenmikroskop ein. Der folgende Abschnitt behandelt das Verhalten des Objekts bei Elektronenbestrahlung. Hier wird auch die wichtige Möglichkeit der Untersuchung lebender Substanz durch Elektronenmikroskopie erörtert. Diese Möglichkeit wird im voraus eingeschränkt durch die notwendige Vakuumbeständigkeit des Objekts. Der Verf. kommt zu dem Schluß, daß zur Zeit die Möglichkeit der Untersuchung lebender Substanz verneint werden muß, da die Elektronenbelastung zu hoch liegt und die Organismen durch Ionisierung getötet werden. In den beiden nächsten Kapiteln werden wichtige Größen für die Dimensionierung von Elektronenmikroskopen und deren Bauelemente und Hilfseinrichtungen erörtert. Im Anschluß daran wird das Auflösungsvermögen der photographischen Schichten und der Leuchtschirme für Elektronenstrahlen besprochen. Sodann geht der Verfasser näher auf technische Einzelheiten des Elektronenmikroskops ein. Die nächsten beiden Kapitel

des Buches behandeln die Vakuumtechnik und die Hochspannungsanlagen der Elektronenmikroskope. Nun gelangt der Verf. zur praktischen Ausführung des Elektronenmikroskops. Hier werden u. a. die verschiedenen Bauarten erwähnt. Das nächste Kapitel schließt sich eng an das vorhergehende an und beschäftigt sich mit der praktischen Ausführung der Elektronensondenmikroskope. Wichtig für die gesamte Übermikroskopie ist die nun zur Besprechung gelangende Objektpräparierungstechnik. Nach Anführung der verschiedenen Arten elektronenmikroskopischer Präparate und der Kontraststeigerung in diesen Objekten durch Einlagerung von Metallen und Salzen in höchst disperser Verteilung wird u. a. die Herstellung von Mikrotomschnitten von weniger als 10^{-3} mm Stärke nach der Keilschnittmethode erläutert. Die nun folgenden Abschnitte widmet der Verf. der praktischen Bestimmung des Auflösungsvermögens und der Stereoelektronenmikroskopie. Den Abschluß des Buches bildet die Besprechung der bisherigen Ergebnisse der Elektronenmikroskopie. Aufschlußreiche Daten sind vor allem auf dem Gebiet der Katalysatoren zu erwarten. So werden sehr gute Bilder von kolloidalen Metallen gezeigt. Weitere Abbildungen bringen Untersuchungsergebnisse an hochpolymeren organischen Verbindungen und photochemischen Reaktionsprodukten. Wichtig erscheint auch die Gestalts- und Oberflächenanalyse gröberer Objekte, besonders aber die Anwendung der Elektronenmikroskopie in Biologie und Medizin. Der Verf. kommt schließlich zu dem Ergebnis, daß die Arbeiten mit dem Elektronenmikroskop heute noch in ihren Anfängen stehen, daß sich aber schon jetzt ganz große Perspektiven für die Forschung durch die Anwendung der Übermikroskopie ergeben. Hemmend auf diese Entwicklung wirken nur die geringe Anzahl der vorhandenen Übermikroskopanlagen und deren schwierige Herstellung und Bedienung. Doch geht schon heute das Bestreben dahin, leistungsfähige und auch von Nichtfachleuten bedienbare Anlagen herzustellen, um so die Elektronenübermikroskopie einem größeren Forscherkreis zugänglich zu machen.

Zusammenfassend ist zum Buche *Manfred von Ardennes* zu sagen, daß es als eine ausgezeichnete Einführung und höchsten Ansprüchen gerecht werdende wissenschaftliche Darstellung der Elektronenmikroskopie zu betrachten ist. Besonders muß der klare und übersichtliche Aufbau des umfangreichen Stoffes hervorgehoben werden. Es liegt im Wesen dieser erst im Anfang stehenden Forschungsrichtung, daß das Hauptgewicht mehr auf apparativem Gebiete liegt und die Ergebnisse daher etwas in den Hintergrund treten. Erst eine möglichst vollendete Entwicklung der apparativen Seite des Problems wird dann zu einer großzügigen Auswertung führen können. Jedenfalls stellt das Buch für denjenigen, der sich mit der neuen Materie der Elektronenmikroskopie beschäftigen will, ein äußerst vielseitiges und erschöpfendes Werk dar, dessen Durcharbeitung eine gute Kenntnis der Materie vermittelt.

H. Zellner-Wien.

Heinrich Biltz und *Wilhelm Biltz:* **Ausführung quantitativer Analysen.** 3. Aufl. Mit 49 Abb. XVI und 414 S. Leipzig: S. Hirzel. 1940. RM 17,—; geb. RM 19,—.

Die neue Auflage des beliebten Buches weist gegenüber der letzten einen nur um einige Seiten vermehrten Umfang auf. Inhaltlich wurden in den Kapiteln „Maßanalytische Bestimmungen" und „Legierungen" wesentlichere Änderungen vorgenommen. Bei der Maßanalyse fanden Oxydationsverfahren mit Cerisulfat (unter Anwendung des Redoxindikators o-Phenanthrolin-Ferrosulfat) und mit Kaliumpyrochromat (unter Anwendung des Redox-

indikators Diphenylamin) Aufnahme. Der Abschnitt über Leichtmetallanalyse wurde umgearbeitet und enthält nunmehr als Beispiele die Magnesiumbestimmung im Hydronalium, die Betriebsanalyse des Duralumins auf Silicium, Kupfer, Magnesium, Mangan, Eisen und die Siliciumbestimmung im Silumin. Bei der Bestimmung des Phosphors wird eine Vorschrift für das Verfahren nach *Woy* gegeben. Auch einige Hinweise auf mikroanalytische Methoden sind neu aufgenommen worden.

Das vorliegende Werk hat nicht nur in den Kreisen aller analytischen Chemiker Verbreitung gefunden, sondern sich auch beim Unterricht im Hochschullaboratorium außerordentlich nützlich erwiesen. Seine besondere Beliebtheit geht u. a. daraus hervor, daß die dritte Auflage der zweiten schon nach drei Jahren folgt. Das Buch wird ohne Zweifel auch in dieser neuen Auflage seinen Zweck ebenso wie bisher erfüllen. *F. Hecht*-Wien.

Émile Monnin Chamot und *Clyde Walter Mason:* **Handbook of Chemical Microscopy.** 2. Auflage. New York: John Wiley and Sons, und London: Chapman and Hall.

Band I. Principles and Use of Microscopes and Accessories. Physical Methods for the Study of Chemical Problems. Mit 165 Abb. XVI und 478 S. 1938. Geb. $ 4,50.

Band II. Chemical Methods and Inorganic Qualitative Analysis. Mit 233 Abb. XII und 438 S. 1940. Geb. $ 5,—.

É. M. Chamot ist ein Schüler von *Heinrich Behrens* und muß als Gründer der Lehre von der chemischen Mikroskopie aufgefaßt werden. *C. W. Mason*, langjähriger Mitarbeiter des nunmehr in den Ruhestand übergetretenen Professors *Chamot*, wurde zu dessen Nachfolger berufen. Das Handbuch der chemischen Mikroskopie ist das Ergebnis jahrelanger Studien und der in Jahrzehnten gesammelten Erfahrungen der zwei hervorragendsten Vertreter des Faches. Die nun vollständig vorliegende zweite Auflage des Werkes weist keine grundlegenden Abweichungen von der ersten Auflage auf. Durch verständige Revision des ursprünglichen Textes ist es gelungen, die neueren Apparate und Verfahren aufzunehmen, ohne den Umfang nennenswert zu ändern.

Der erste Band beschäftigt sich mit der allgemeinen chemischen Mikroskopie, d. h. mit der Lehre von jenen mikroskopischen Apparaten und Verfahren, die zur Lösung chemischer Probleme herangezogen werden können. Zur Vermittlung einer ungefähren Vorstellung des Inhaltes seien die Kapitel aufgezählt: Das optische System des Mikroskops; Mikroskope für den Gebrauch im chemischen Laboratorium; Beleuchtung transparenter Objekte, Lichtquellen; Beleuchtung lichtundurchlässiger Objekte, metallographische Mikroskope; Vorbereitung der Materialien für die mikroskopische Untersuchung; Spezielle Methoden für die Beobachtung physikalischer Eigenschaften und für die Auslegung der beobachteten Erscheinungen; Ultramikroskopie; Photomikrographie und Mikroprojektion; Studium doppelbrechender Materialien mit dem Polarisationsmikroskop; Chemische Kristallographie und die Herstellung von Kristallen für die Zwecke der Untersuchung; Bestimmung der Refraktion von festen Stoffen und von Flüssigkeiten; Mikroskopische Messungen (Länge, Fläche, Volumen, Gewicht, Winkel); Bestimmung der Teilchengröße; Quantitative Analyse heterogener Mischungen (durch Zählen, Längen- oder Flächenmessung).

Von den Neuerungen im Apparatewesen sind u. a. aufgenommen der Objektivrevolver von Leitz mit Zentriervorrichtungen für die einzelnen

Objektive, der Epikondensor von Zeiß, der Ultropak-Kondensor von Leitz und der Mikrospektrograph von *Jelley*. Auf die Verwendung von 35-mm-Film und Farbfilm für Photomikrographie ist nur kurz hingewiesen. Die unvergleichliche Leistungsfähigkeit Zeißscher Apparate für Mikroprojektion heben die Verfasser augenscheinlich nicht hervor, weil sie Demonstrationen für einen kleinen Kreis von Hörern bevorzugen.

Der Abschnitt über Teilchengrößenbestimmung ist gegenüber der ersten Auflage durchgreifend geändert und von 12 auf 23 Seiten ausgedehnt worden. Die neu aufgenommenen Abb. 115 und 122 geben ausgezeichnete Darstellungen der Ausbildung von Verzerrungen an Kristallen und des Zusammenhanges zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Form. Die Sorgfältigkeit der Revision erstreckt sich bis auf kleinere Änderungen in den Abbildungen (z. B. 14 B, 35, 112, 116), deren Zweckmäßigkeit erst nach einigem Überlegen erkenntlich ist.

Der zweite Band des Werkes beschäftigt sich mit anorganischer qualitativer Mikroanalyse im Sinne von *Behrens*. Die beiden einleitenden Kapitel (46 Seiten) geben eine Beschreibung der wenigen benötigten Apparate und der Arbeitsweise. Die meisten Operationen werden auf dem Objektträger ausgeführt. Neu aufgenommen sind u. a. der elektrische Mikroofen von *Royer* und *Rochow*, ein elektrisch geheiztes Gerät zum Aufblasen von heißer Luft für das rasche Verdunsten von Tropfen auf dem Objektträger, die Verwendung von Kapillarpipetten für das Dekantieren auf dem Objektträger, Trennung mit Hilfe der Zentrifuge, die Pipette von *Calkins* für das Übertragen von Tropfen und das Röhrchen von *Edgeworth-Johnstone* für die Filtrationsmethode von *Behrens-Hemmes*. Ungefähr 14 Seiten sind der Arbeitsweise bei der Ausführung von Nachweisproben auf dem Objektträger gewidmet.

Der Hauptteil des zweiten Bandes (356 Seiten) dient der Besprechung von Nachweisreaktionen für Kationen und Anionen. Die selteneren Elemente sind dabei ebenfalls aufgenommen. Die Kapiteleinteilung ist auf das kurzperiodische System aufgebaut, so daß beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Rubidium, Cäsium, Kupfer, Silber und Gold in einem Kapitel besprochen werden. Einleitend wird stets das allgemeine Verhalten der Elemente der Gruppe beschrieben. Die Unterabteilung erfolgt nach Elementen und Reagenzien. Das Aussehen der Kristallisationen ist durch 204 Photomikrographien (Abb. 30 bis 233) illustriert. Mit einer einzigen Ausnahme wurden die Photomikrographien der ersten Auflage beibehalten und durch die Zufügung von acht weiteren Tafeln (48 Abb.) ergänzt. Die neuaufgenommenen Tafeln zeigen die Kristallisationen von Natrium, Kalium und Cäsium mit Hexanitrodiphenylamin, von Ammonium, Kalium, Rubidium und Cäsium mit Nitrobarbitursäure, von Barium und Aluminium mit Diphenylkarbazid, von Quecksilber, Arsen und Aluminium mit Ammoniummolybdat, von Borsäure, von Titan, Zirkon, Uran, Vanadium, Molybdän, Eisen und Kobalt mit Chinolin und Ammoniumrhodanid, von Arsen mit Cäsiumchlorid und Kaliumjodid, von Antimon und Cadmium mit Tetraäthylammoniumchlorid und Kaliumjodid, von Tellur mit Cäsiumchlorid, von Gold mit Pyridin und Bromwasserstoffsäure, von Trithionat und Pentathionat mit Nitronsulfat, von Dithionat, Trithionat, Pentathionat und Thiosulfat mit Luteokobaltchlorid, von Dithionat, Trithionat, Tetrathionat und Pentathionat mit Benzyl-pseudo-thioharnstoff, und schließlich von Dithionat und Thiosulfat mit Nickeläthylendiaminnitrat. Es versteht sich, daß der begleitende Text im gleichen Sinne erweitert wurde. Weder Empfindlichkeit noch

eigentlich Spezifität haben die Autoren bei der Auswahl der Reagenzien beeinflußt; bevorzugt erscheinen solche Reagenzien, die die gleichzeitige Erkennung einer größeren Anzahl von Ionen ermöglichen. Der Beschreibung der Reaktionsbilder und der durch Begleitstoffe hervorgerufenen Änderungen und Nebenerscheinungen ist ungewöhnliche Sorgfalt gewidmet.

Den Abschluß des zweiten Bandes bilden 15 Seiten, die Ratschläge für die Analyse unbekannter Stoffe geben. Der Analysengang von *W. F. Whitmore* und *F. Schneider* für die Untersuchung von Nichteisenlegierungen und jener von *Moore* und Mitarbeitern für die Analyse von Eisenlegierungen sind kurz wiedergegeben. *A. A. Benedetti-Pichler*-New York.

O. Flieg, H. Keese, H. Linser, H. Losch, F. Mappes, P. Pehl, C. Pfaff, G. Pfützner, K. Rackmann, A. Römer, H. Roth, F. Ströbele, E. Volz: **Arbeiten der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof.** Eine Rückschau auf Entwicklung und Tätigkeit in den Jahren 1914 bis 1939. (Erschienen aus Anlaß des 25jährigen Bestehens.) Mit 1 Bildnis und vielen Abbildungen sowie 81 Tabellen außerhalb des Textes. 485 Seiten. 1939.

Die ursprüngliche Aufgabe der Versuchsstation Limburgerhof, die im Frühjahre 1914 gegründet wurde, war es, die in der B. A. S. F. neu hergestellten Stickstoffdünger hinsichtlich ihrer Wirksamkeit zu überprüfen, entsprechend dem bewährten Grundsatz der B. A. S. F., daß kein Produkt das Werk verlassen durfte, ehe es sich nicht nach gründlicher Prüfung bewährt hatte.

In den späteren Jahren, nachdem die Herstellung neuer Stickstoff- und Volldüngemittel zu einem gewissen Abschluß gekommen war, wurden viele andere — alte und neu auftauchende — Probleme agrikulturchemischer Art bearbeitet, desgleichen bodenkundliche Probleme der Pflanzenphysiologie und Bodenbiologie, des Pflanzenschutzes, der Wirkstoffe, ferner den Anbau und die Düngung von Heil- und Gewürzpflanzen betreffende Fragen, solche des Feld-, Garten- und Feldgemüsebaues und viele andere.

Greift man etwa eines oder das andere Kapitel besonders heraus, so liegt eine gewisse Willkür darin, denn dieses Buch ist — so ist man zu sagen genötigt — eine unerschöpfliche Fundgrube von interessanten und wichtigen Ergebnissen.

Hinsichtlich der Beeinflussung der Qualität der Ernte durch die Anwendung künstlicher (mineralischer) Düngemittel wurde die vielfach in leichtfertiger Weise verbreitete Meinung, daß die Qualität der Ernte durch künstliche Düngung verschlechtert werde, einwandfrei widerlegt.

Bezüglich der Wanderung der Düngemittel im Boden konnte z. B. die außerordentlich geringe Wanderungsfähigkeit der Phosphorsäure festgestellt werden. Phosphatdüngemittel breiten sich im allgemeinen nicht wesentlich weiter aus, als sie infolge Bodenbearbeitung gelangen.

In sämtlichen Teilen des Buches muß man die gründliche, vorurteilsfreie und kritische, mit einem Wort streng wissenschaftliche Behandlung des Stoffes feststellen. Man kann das Buch vom Anfang bis zum Ende mit größtem Interesse durcharbeiten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in diesem Berichte eine Unsumme interessanter, wichtiger Ergebnisse niedergelegt ist.

A. Franke-Wien.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten. Unter Mitwirkung von *A. Butenandt*,

F. Kögl, E. Späth. Herausgegeben von *L. Zechmeister.* Dritter Band. Bearbeitet von *R. J. Anderson, O. Diels, F. G. Fischer, L. Pauling, W. Siedel.* Mit 10 Abb. 235 S. Wien: Julius Springer. 1939. RM 19,60.

Die „Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe" haben sich durch ihren ausgezeichneten Inhalt den ihnen gebührenden Platz im deutschen Schrifttum längst erworben. Der dritte Band reiht sich würdig den bisher erschienenen an.

O. Diels bespricht die *„Bedeutung der Dien-Synthesen für Bildung, Aufbau und Erforschung von Naturstoffen"* (S. 1 bis 29). Es wurde bei diesem Beitrag nicht auf eine vollständige Erfassung der umfangreichen Literatur über die Dien-Synthesen ausgegangen, sondern bewußt nur deren Wichtigkeit für die Naturstoffe herausgehoben. Es wird neben einer kurzen Erörterung der Frage, ob sich die Natur der Dien-Synthese als Aufbauprinzips bedient, auf deren Anwendbarkeit in der Reihe der Terpene, Kampfer, des Kantharidins und von Verbindungen der Pyrrol- und Lupinanreihe eingegangen. Ebenso wird durch einige Beispiele auf die Bedeutung der Dien-Synthese bei der konstitutionellen Erforschung von Naturstoffen hingewiesen. In 44 Zitaten ist die wichtigste Literatur angeführt.

Über *„biochemische Hydrierungen"* berichtet *F. G. Fischer* (S. 30 bis 75). Nach grundsätzlichen Ausführungen über die Hydrierung der Äthylenbindung in Verbindungen vom Typus der Alkohole, Aldehyde, Ketone und Ketosäuren durch Hefe, Bakterien und durch den Tierkörper selbst befaßt sich ein weiterer Abschnitt mit den Hydrierungen in besonderen Stoffgruppen, von denen besonders die Untersuchungen in der Reihe der Steroide und Fette aus biogenetischen Gründen von Interesse sind. Eine knappe Übersicht über die Fermentsysteme, die an den erwähnten Hydrierungen beteiligt sind, und 108 Literaturzitate beschließen den Bericht.

Mit den *Gallenfarbstoffen* beschäftigt sich der Beitrag von *W. Siedel* (64 S.). Trotz der vor allem im Laboratorium von *H. Fischer* geleisteten Riesenarbeit auf dem Gebiet der Pyrrolfarbstoffe ist die Bedeutung und Wichtigkeit dieses Gebietes noch bei weitem nicht erschöpft. Es ist kein populäres Teilgebiet der Chemie, denn das Einarbeiten stößt wegen der besonderen Eigenheiten dieser Stoffe auf gewisse Schwierigkeiten, und es ist gerade in einem solchen Fall zu begrüßen, daß dem Interessierten die Arbeit durch entsprechende zusammenfassende Berichte erleichtert wird. Diese Aufgabe erfüllt der Bericht von *Siedel* in ganz ausgezeichneter Weise. Nach einer ganz kurzen Darstellung der Physiologie der Gallenfarbstoffe wird in ausführlicher Weise auf die Chemie der vierkernigen und der zweikernigen Gallenfarbstoffe eingegangen. 272 Literaturzitate geben Zeugnis für die geleistete Arbeit.

Ein ebenfalls nicht leicht zugängliches Gebiet von besonderem Interesse behandelt der Artikel von *R. J. Anderson*, Newhaven (Conn.): *„Die Chemie der Lipoide der Tuberkelbazillen und gewisser anderer Mikroorganismen"* (S. 145 bis 202). Dieses Arbeitsgebiet und damit zusammenhängende sind ja vor allem in Amerika intensiv bearbeitet worden. — Zusammenfassende Darstellungen der chemischen Fragen liegen schon längere Zeit zurück. In der neuen Zusammenfassung folgen nach einer Schilderung der Methoden der Reinigung der Substanzen Kapitel über Eigenschaften und Zusammensetzung der Phosphatide der Bakterien, der Bakterienwachse, der höheren Alkohole, der Pigmente und der fest gebundenen Lipoide der Tuberkelbazillen. — In einem kurzen Kapitel wird die Frage erörtert, ob Steroide Stoffwechselprodukte von säurefesten Bakterien sind, und in weiteren die Untersuchungen

über die Lipoide anderer Mikroorganismen angeführt. 147 Literaturzitate beschließen den Bericht.

Der letzte Artikel von *L. Pauling*, Pasadena: *„Über die Konfiguration und Elektronenstruktur von Molekülen; mit einigen Anwendungen auf Naturprodukte"* zeigt in ausgezeichneter Weise, in welchen Richtungen die von der Physik erhobenen neuen Ergebnisse chemisch dienstbar gemacht werden können. Nach einer kurzen Erörterung der Elektronentheorie der Valenz für einfache Verbindungen und solche, bei denen Mesomerie möglich ist, folgen Kapitel, in denen auf die interatomaren Distanzen und Valenzwinkel in organischen Molekülen, auf die beschränkte freie Drehbarkeit bei einfachen Bindungen und den zwischenmolekularen Abstand eingegangen wird. Einige Anwendungen auf Probleme der organischen Chemie, so auf die Struktur der Anthocyanidine und auf die Isomerie und Struktur der Karotinoide, bilden mit 143 Literaturzitaten den Abschluß des Berichtes.

F. v. Wessely-Wien.

W. Hessenbruch: **Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen.** Erster Teil: Zunderfeste Legierungen. Mit 231 Abb. IV und 254 S. Berlin: Julius Springer. 1940. Geb. RM 31,50.

Das vorliegende Buch behandelt das gesamte Gebiet der zunderfesten Legierungen; sowohl die praktischen Erfahrungen als auch die wissenschaftlichen Grundlagen — soweit diese heute schon sichergestellt sind — werden eingehend berücksichtigt, und damit wird das Buch für den Praktiker und den auf diesem Gebiete wissenschaftlich Arbeitenden von besonderem Werte.

Der gesamte Stoff ist in acht Abschnitte unterteilt: 1. Die physikalisch-chemischen Vorgänge der Deckschichtenbildung; 2. Aufbau der Oxydhäute und Deckschichten; 3. Verfahren zur Bestimmung der Zunderbeständigkeit; 4. Einfluß verschiedener Legierungselemente auf die Zunderbeständigkeit; 5. Einfluß kleiner Beimengungen auf die Hitzebeständigkeit; 6. Reaktionen hitzebeständiger Metalle und Legierungen mit Gasen; 7. Besondere Anwendung zunderfester Legierungen; 8. Einfluß des Herstellungsverfahrens auf hitzebeständige Legierungen.

Aus dem Studium des Werkes geht hervor, daß manche Fragen noch keineswegs endgültig geklärt erscheinen, wie zum Beispiel die Wirkung kleiner Beimengungen auf die Zunderbeständigkeit einer Legierung. Es erscheint dem Besprecher gerade dieses Gebiet der Wirkung und Bestimmung kleiner Beimengungen als ein sehr dankenswertes Betätigungsfeld für die angewandte mikrochemische Forschung. In diesem Falle stehen wir am Anfange unserer Erkenntnisse und die nächste Zeit wird gerade in diesem Bereich wertvolle Erfahrungen und Ergänzungen und damit bedeutende technische Fortschritte bringen.

Die klare, kurze und verständliche, aber dennoch gründliche Behandlung des Stoffes verdient höchste Anerkennung und verrät die umfassende Erfahrung des Verfassers auf diesem Gebiete. Zahlreiche gute Abbildungen stellen eine wertvolle Ergänzung des Textes dar, die Ausstattung ist vorbildlich. Auch dieses Buch wird dazu beitragen, eine Brücke zwischen dem wissenschaftlich arbeitenden Metallkundler und dem in der Praxis stehenden Metallfachmann zu schlagen.

M. Nießner-Wien.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft: **Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der photographischen Abteilung — Agfa —.**

Band VI. Mit 163 Abb. und 1 farb. Beilage. 272 S. Leipzig: S. Hirzel. 1939. RM 14,—.

Das vorliegende Buch soll einen Einblick in den derzeitigen Stand der photographischen Technik an Hand einiger ausgewählter Arbeiten bekannter Wissenschafter geben. Wir finden neben neuesten Forschungsergebnissen auf dem so vielseitigen Gebiet der Photographie auch die Behandlung rein technischer Fragen ebensogut wie Kapitel, die einen Einblick in das bisher Geleistete und die heutige Vervollkommnung der Technik gewähren.

So liefert *W. Dieterle* einen Überblick über die Entwicklung der Sensibilisatoren durch die deutsche Teerfarbenindustrie, der das Hauptverdienst daran zukommt, die grundlegende Entdeckung *H. W. Vogels* so weit ausgebaut zu haben, daß die heutigen Emulsionen allen praktisch in Betracht kommenden Anforderungen gerecht werden. Wie groß diese Anforderungen sind, weiß jeder, der z. B. über die modernen farbphotographischen und Infrarot-Methoden unterrichtet ist.

Zwei weitere Untersuchungen von *J. Eggert* zusammen mit *M. Biltz* und *F. G. Kleinschrod* enthalten interessante Feststellungen über die spektrale Empfindlichkeit verschiedener Emulsionen. Darüber hinaus bringen die Autoren eine durch ihre Arbeit begründete Auffassung von der Entstehung des latenten Bildes sowie vom Wirkungsmechanismus der Sensibilisatoren.

Eine technische Arbeit von *J. Eggert* und *G. Heymer* macht uns mit einem neuen Farbfilmverfahren, dem Agfa-Pantachromverfahren, bekannt. Es handelt sich um eine Kombination von Bipack und Linsenraster, der einen unmittelbar farbigen und verhältnismäßig leicht zu vervielfältigenden Filmstreifen liefert, welcher ohne weitere Hilfsmittel (Dreiteilfilter) in jedem beliebigen Kinoprojektor vorgeführt werden kann. Die dem Buch beigelegte Filmprobe stellt ein schon recht brauchbares Ergebnis dar.

In weiteren Abhandlungen zeigen *A. Schilling* und *A. Küster* die Entwicklung des Kino-Negativmaterials und machen uns mit den Eigenschaften dreier neuer Negativfilmtypen der Agfa sowie mit dem neuen Tonnegativfilm Tf 5 bekannt. Zwei andere Arbeiten von *Küster* und *H. Hörmann* behandeln die Tonaufzeichnung auf 16-mm-Silberfilm sowie dem neuen Ozaphanfilm. Sehr interessant ist die Überwindung der Schwierigkeiten dargestellt, die sich bei Verwendung von mit organischen Farbstoffen zeichnenden Filmen (Color- und Ozaphanfilm) bei der Abtastung mit normalen Lichtzellen ergeben, sowie die Beseitigung der gröbsten Störeffekte durch richtige Wahl der Kopierbedingungen und der Abtastzellen.

Der nächste Beitrag von *Hörmann* und *E. Schopper* wird wohl jedem wissenschaftlich Arbeitenden höchst willkommen sein, da er die von der Agfa für wissenschaftliche Zwecke hergestellten photographischen Schichten eingehend beschreibt, so daß es jedermann leicht gemacht wird, die für seine Zwecke geeignetsten Emulsionen an Hand dieser Arbeit auszuwählen.

Die weiteren Untersuchungen der Autoren *Schopper* und *Eggert* führen uns in das Fachgebiet der Röntgenphotographie. Zwischendurch bringt eine gemeinsame Arbeit beider Autoren Betrachtungen über die Körnigkeit photographischer Schichten bei Bestrahlung mit energiereichen Quanten. Eine Abhandlung *Schoppers* berichtet über die Untersuchung atomphysikalischer Prozesse mit Hilfe der Agfa K-Platte. Die folgenden Beiträge kommen mehr dem Praktiker zugute. In ihnen werden von verschiedenen Autoren die Schnellentwicklung photographischer Papiere, das Reflex-Vervielfältigungsverfahren, die Agfa-Farbentafel für Farbenphotographie (eine Kopie dieser Tafel auf Agfa-Tripo-Film ist dem Buche beigelegt), das Klein-

bild im Vortragswesen, ein vereinfachtes Isohelieverfahren und eine einfache Silberbestimmungsmethode in gebrauchten Fixierbädern behandelt. Zu erwähnen sind noch eine Arbeit von *Eggert* und *Küster* über Möglichkeiten der physikalischen Ermittlung der Grenzvergrößerung von Negativen, ein Beitrag von *H. Arens* über eine Umkehrerscheinung am photolytisch entstandenen Silber sowie eine Abhandlung von *Eggert* über die photographische Untersuchung des Verbrennungsvorganges in der Bunsenflamme.

Schließlich verdienen noch zwei Arbeiten aus der Praxis besondere Beachtung: der Beitrag *H. Dehios* über konstante Tankentwicklung mit der Final-Nachfilmmethode, die, wie die angeführten Beispiele zeigen, zu sehr sicheren Resultaten führt; ferner die Arbeit von *H. Brandes, K. van Brießen* und *E. Fess* über Hilfsgeräte zur sensitometrischen Überwachung der Filmverarbeitung, die uns mit neuen, schnell und hinreichend genau arbeitenden Geräten für die Verwendung in der Industrie bekannt macht.

Das Buch bringt für den Fachmann eine Fülle interessanter neuer Ergebnisse und stellt einen dankenswerten Beitrag auf dem Gebiete der Photographie dar. *A. Grünwald*-Wien.

Jahrbuch des deutschen Chemiewerkers 1941. (4. Jahrgang.) Mit zahlreichen Abbildungen und mehreren Tabellen. 224 S. Berlin: Verlag der Deutschen Arbeitsfront. 1941. RM —,90.

Wieder liegt ein neuer Jahrgang dieses handlichen Buchleins vor, das sich bisher schon so ausgezeichnet eingeführt hat. Neben dem alljährlichen Kalendarium mit chemischen und geschichtlichen Daten bringt das Werkchen Aufsätze über die Chemiewirtschaft im Kriege, Atomzertrümmerung, Galvanotechnik, die Bedeutung der pharmazeutischen Industrie im Kriege, Gesundheitsfragen in der Gummi- sowie der Sprengstoffindustrie, Verwendungsgebiete der Kunstseide und Zellwolle u. a. Ferner sind Tabellen enthalten, die für die anorganische Analyse von Wichtigkeit sind. Das Büchlein darf außer dem Chemiewerker auch jedem allgemein interessierten Chemiker empfohlen werden. *F. Hecht*-Wien.

Paul Karrer: **Lehrbuch der organischen Chemie.** 6. Aufl. Mit 6 Abb. im Text und auf 1 Tafel. XXIII und 989 Seiten. Leipzig: G. Thieme. 1939. RM 34,—; geb. RM 36,—.

Die Neuauflage des Lehrbuches der organischen Chemie von *Paul Karrer*, die bereits nach $1^1/_2$ Jahren der 5. Auflage folgt, erweist die große Beliebtheit dieses Lehrbuches nicht nur bei Studenten und Angehörigen des organischen Fachgebietes, sondern auch bei allen jenen Naturwissenschaftern, die sich im allgemeinen einen gewissen Überblick über die Probleme und auch die Fortschritte der organischen Chemie aneignen wollen.

Die 6. Auflage des Lehrbuches bietet wie die bereits vergriffenen eine Fülle von spezielleren Tatsachen der organischen Chemie, die, in verschiedene klar umrissene und flüssig geschriebene Abschnitte eingeordnet, dem Leser dennoch eine rasche und allgemeine Übersicht ermöglichen.

Abgesehen von jenen Kapiteln des Buches, die sich mit aliphatischer, aromatischer, Farbstoffchemie, Heterocyklenchemie usw. beschäftigen, sind besonders jene Spezialgebiete der organischen Chemie angedeutet, auf denen sich in den letzten Jahren die Entwicklung in besonders erfolgreicher Weise vollzogen hat, so diejenigen der Sexualhormone und der Vitamine.

In die vorliegende Auflage neuaufgenommen wurden die Mutterkornalkaloide. Ferner findet sich zum ersten Male ein kurzer Abschnitt über

organische Verbindungen mit schwerem Wasserstoff, wodurch der Tatsache Rechnung getragen wird, daß die Reaktionen mit Deuterium zur Erforschung des Reaktionsverlaufes an Bedeutung rasch zugenommen haben. In vielen Fällen wurde versucht, den Reaktionsmechanismus verschiedener organischer Umsetzungen noch schärfer und eingehender zu erfassen als bisher. So wird auch weiterhin das Lehrbuch der organischen Chemie von *Paul Karrer* nicht nur den Studierenden, sondern auch einem weiter ausgedehnten Leserkreis eine wertvolle Hilfe bleiben. *G. Koller*-Wien.

F. W. Küster-A. Thiel: **Logarithmische Rechentafeln.** Laboratoriums-Taschenbuch für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. 46. bis 50., verbesserte und vermehrte Auflage. 273 S. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1940. RM 7,80.

Die zunehmende Anwendung physikochemischer Methoden in der analytischen Chemie machte bei dieser neuen Auflage vor allem die Berücksichtigung verschiedener derartiger Verfahren notwendig. Im übrigen wurde bei vielen Tafeln Raum für die Eintragung solcher Daten gelassen, die für den Benutzer von besonderem persönlichem Interesse sind, deren Aufnahme in das Buch jedoch zu einem allzu starken Anschwellen mancher Tafeln geführt hatte. Während von den bisherigen Tabellen diejenigen über Aräometrie weggelassen werden konnte, da künftig Dichteangaben in Beaumé-Graden nicht mehr am Platze sind und durch solche nach den Regeln der Normenblätter Din-Denog 790 und 791 ersetzt werden sollen, bilden Angaben über die Bestimmung der Dichte einer Flüssigkeit durch Wägung in Luft, sodann eine Tabelle der Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (nebst Logarithmen), ferner die Logarithmen der Werte von $\frac{n^2-1}{n^2+2}$, die bei der Berechnung von Molrefraktionen aus Brechungsexponenten von Wichtigkeit sind, den Inhalt der drei neu hinzugekommenen Tafeln. Die meisten übrigen erfuhren eine teilweise oder weitergehende Umarbeitung bzw. Erweiterung. Dem allgemeinen Zuge nach Normalisierung der Bezeichnungen und der Formelschreibung wurde ebenfalls weitgehend Rechnung getragen. Den Analytiker und insbesondere den Mikroanalytiker wird die starke Berücksichtigung der organischen Reagenzien als Fällungsmittel in der anorganischen Analyse befriedigen, wozu das verbreitete Buch von *W. Prodinger*,[1] das kürzlich auch in einer amerikanischen Übersetzung erschienen ist, die Grundlage gab.

Es würde zu weit führen, auf sämtliche der vielen Verbesserungen und Neufassungen einzugehen. Was der „Küster-Thiel" für den Analytiker bedeutet, ist bekannt. In jeder neuen Auflage bringt er nicht nur seinen alten Freunden Nutzen, sondern erwirbt sich zahlreiche neue Anhänger dazu, soweit das bei diesem Buch, das für jeden analytischen oder mit sonstigen Messungen befaßten Chemiker, Physiker usw. schlechthin unentbehrlich ist, überhaupt noch als möglich erwartet werden kann. *F. Hecht*-Wien.

Hans Kopfermann: **Kernmomente.** (Physik und Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. IV.) Mit 117 Abb. XVI und 270 S. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1940. RM 19,60; geb. RM 21,60.

Der Zweck des vorliegenden Buches wird am treffendsten durch den Verfasser selbst im Vorwort beschrieben: „Es scheint daher an der Zeit zu sein, einmal das ganze Gebiet, das mit den mechanischen, magnetischen und elek-

[1] *W. Prodinger*, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. 2. Aufl. Stuttgart 1939.

trischen Momenten der Kerne in Beziehung steht, zu ordnen und in den größeren Rahmen der kernphysikalischen Betrachtung hineinzustellen." Der gesamte Stoff ist in fünf Kapitel gegliedert. Das erste Kapitel enthält eine ausführliche Darstellung der Theorie der Hyperfeinstruktur (Hfs) (magnetische Kopplung zwischen Atomkern und Hülle — Intervallregel — und Störungen der Intervallregel durch ein vorhandenes elektrisches Kernquadrupolmoment). Anschließend wird der Einfluß des Vorhandenseins mehrerer Isotopen auf die Hfs-Multiplette behandelt (Isotopieverschiebungseffekte), Kernmitbewegung hauptsächlich bei den leichteren Elementen, Volumseffekt bei den schweren; letzterer beruht auf den Abweichungen der Kernfelder vom reinen Coulombfeld als Folge der endlichen Ausdehnung der Kerne. Das zweite Kapitel bringt zuerst eine ausführliche und kritische Darstellung der experimentellen Hilfsmittel der Hfs-Forschung. Hier spricht ein Experimentator, der aus einer reichen eigenen Erfahrung urteilt. Es folgen Termanalysen und die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des mechanischen Kernmoments (Kerndrehimpuls-Quantenzahl), schließlich die Berechnung des magnetischen Kernmoments, Einfluß der Isotopie auf die Hfs und Experimentelles zu den Isotopieverschiebungseffekten. Es wird ferner die Isotopenforschung nach den Methoden der Hfs diskutiert und ihre Möglichkeiten denen der Massenspektroskopie gegenübergestellt. Auch die Frage der elektrischen Kernquadrupolmomente wird eingehend besprochen. Das dritte Kapitel ist den experimentellen Methoden und Ergebnissen der Atomstrahlablenkungsversuche gewidmet. Hier sei besonders hervorgehoben, daß auch die bisher vorliegenden Versuche zur Frage des magnetischen Moments des Neutrons kritisch diskutiert werden. Das vierte Kapitel enthält die Bestimmung der mechanischen Kernmomente aus den Molekülspektren (Intensitätswechsel in den Bandenspektren), ferner aus der Streuung von Atomkernen an Atomen der gleichen Art, schließlich Ermittlung des magnetischen Kernmoments aus Molekülablenkungsversuchen (magnetisches Moment des Protons). Im fünften Kapitel versucht der Verfasser die Ergebnisse der Momentenforschung für die Kenntnisse vom Aufbau der Atomkerne nutzbar zu machen. Ohne Eingehen auf die mathematische Theorie der Kerne und Kernkräfte wird mit bewunderungswürdiger Klarheit und in anschaulichster Weise auf einige wesentliche Probleme des Kernbaues eingegangen, wie Termsystematik der Kerne, Schalenmodelle, β-Zerfall und Kernspin usw. Außer den Tabellen der bisher bekannten mechanischen und magnetischen Kernmomente und elektrischen Kernquadrupolmomente ist eine Tabelle der relativen Intensitäten der Hfs-Komponenten für Drehimpuls-Quantenzahlen zwischen $^1/_2$ und $^9/_2$ gegeben.

Über den Wert dieses Buches braucht kein Wort verloren zu werden, da es dem Verfasser restlos gelungen ist, seine im Vorwort angekündigte Absicht zu verwirklichen. Besonders hervorgehoben werden möge die ungewöhnliche Klarheit und Anschaulichkeit der Darstellung in allen Teilen des Buches, die noch dadurch gefördert wird, daß überall dort, wo es prinzipiell möglich ist, die alte modellmäßige Darstellung der Atomtheorie in den Vordergrund gestellt und die exakten, von der Quantenmechanik gelieferten Ausdrücke erst anschließend an die modellmäßige Beschreibung gegeben werden. Das Buch ist daher auch für den Nichtspezialisten sehr bequem lesbar und erfordert nur einige elementare Kenntnisse des Atomvektormodells und der optischen Termsystematik. Die Ausstattung ist vorbildlich, insbesondere zeigen die Reproduktionen der Spektralaufnahmen alle Details in wünschenswerter Weise.

G. Ortner-Wien.

Fritz Löwe: **Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners.** Dritte, erweiterte und neubearbeitete Auflage. Mit 95 Abb. und 4 Spektraltafeln. XIV und 256 S. Dresden: Th. Steinkopff. 1939. RM 9,—; geb. RM 10,—.

Das wichtige Standardwerk über optische Messungen von *Fritz Löwe* ist in neuer und vergrößerter Auflage erschienen. Das Buch behandelt in überaus klarer und verständlicher Art die wichtigsten optischen Meßverfahren, die angewandte Spektroskopie, die Colorimetrie im weitesten Sinne, die Refraktometrie und Interferometrie. Seit der letzten Auflage im Jahre 1933 war die Entwicklung der optischen Meßverfahren so vielseitig und rasch, daß es als ganz besonderes Verdienst zu werten ist, diese Entwicklung wieder zusammenfassend dargestellt zu haben. Der Meister dieser Meßkunst berichtet in klarer und übersichtlicher Weise über alle mit Hilfe optischer Messungen ausführbaren Untersuchungen in praktischer und theoretischer Hinsicht, ihre technische Anwendung u. a. m.

Jeder Abschnitt unterrichtet zunächst über die einschlägigen Apparate und in weiteren Unterabschnitten über die Arbeitsverfahren und ihre sinngemäße Anwendung. Jedes der Teilgebiete ist so ausführlich geschrieben, daß es dem Leser möglich wird, die Verfahren selbst anzuwenden; ergänzt wird diese Möglichkeit durch eine ausführliche Beschreibung der Apparate und durch zweckdienliche Abbildungen. Von besonderem Werte ist die Anordnung des einschlägigen Schrifttums, geordnet nach einzelnen Fachgebieten.

Das Buch wird so den zugedachten Zweck vorbildlich erfüllen. Die Ausstattung des Buches durch den Verlag ist gut, der Preis niedrig. Es gehört in jede analytische Bücherei. *M. Nießner*-Wien.

G. Lunde: **Vitamine in frischen und konservierten Nahrungsmitteln.** Mit 38 Abb. VIII und 272 S. Berlin: Julius Springer. 1940. RM 18,60; geb. RM 20,40.

Das Grundthema des Buches ist die Frage, wieweit die zur Konservierung gelangenden Lebensmittel die einzelnen bereits bekannten Vitamine enthalten und in welchem Ausmaße und wie lange diese bei den verschiedenen Konservierungsverfahren erhalten bleiben. Diese Frage ist meines Wissens noch nicht mit gleicher Vollständigkeit behandelt worden; dabei mag besonders hervorgehoben werden, daß der Autor seine selten reiche eigene wissenschaftliche Erfahrung auf dem behandelten Gebiete erkennen läßt und ihm doch eine gleich gründliche Erörterung aller für die Konservierung in großem Umfang in Betracht kommenden Lebensmittel gelingt. Dem Sinne dieses eben hervorgehobenen Grundthemas entspricht auch die kurze und doch sehr glückliche Einleitung, die den technisch minder Erfahrenen mit den Methoden der Nahrungsmittelkonservierung vertraut macht, sowie der Schluß, gleichsam die Krönung des Berichtes, in dem auf einige positive wissenschaftliche und praktische Erfolge ausschließlicher Konservenernährung über längere Zeiträume hingewiesen wird.

Daneben hat der Verfasser die durch den Haupttitel „Vitamine" gegebene Verpflichtung eingelöst, indem er bei jedem einzelnen Vitamin, über das wir schon genügend positive Kenntnis besitzen, eine kleine historische Einleitung, chemische Formeln und Zusammenhänge sowie medizinische Bedeutung in knappster, aber ausreichender Form bringt. Dadurch ist die Möglichkeit begründet, das Buch einem überaus großen Leserkreis empfehlen zu können.

Das vorliegende Werk des norwegischen Autors ist von selbstverständlichem Interesse für Lebensmittelchemiker, die mit Fragen der Konservierung von Nahrungsmitteln zu tun haben, und für Ärzte, die sich mit Ernährungsfragen in großem Rahmen, wie sie die Zeitumstände bieten, beschäftigen. Diesen engeren Fachleuten wird das Buch *Lundes* nicht nur in praktischen Fragen Auskunft und Literaturhinweise bringen, sondern auch Anregung zu neuer wissenschaftlicher Tätigkeit geben, wie sie jede erschöpfende Sichtung und übersichtliche Darstellung des bisher Erreichten bietet. Darüber hinaus berührt die Vielseitigkeit der in dem Buche behandelten Fragen das Wissensgebiet jedes Arztes, Chemikers, Botanikers, Zoologen und Volkswirtschaftlers. Der Mikrochemiker hat ein besonderes Interesse an der Vitaminforschung, die ja stets mit kleinsten Mengen der wirksamen Substanzen arbeitet. Wegen der leicht faßlichen und flüssigen Form der Darstellung ist es keine Übertreibung, wenn der Autor die Hoffnung ausspricht, daß darüber hinaus auch „der gebildete Laie, der sich auf diesem Gebiete orientieren will", es mit Genuß und Erfolg wird lesen können.

R. Dworzak-Wien.

E. Merck: **Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit.** 5. Aufl. XIX und 689 S. Darmstadt: E. Merck. 1939.

Nachdem im Jahre 1888 von dem Chemiker des Hauses Merck *C. Krauch* ein Büchlein mit dem Titel „Die Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit" als Vorläufer des heutigen umfangreichen Werkes herausgegeben und zwei weitere Auflagen davon erforderlich geworden waren, bedingte das starke Anschwellen des Inhaltes die Herausgabe von vier neuen Auflagen (1905, 1912, 1922, 1931), denen im Jahre 1939 die vorliegende fünfte folgte. In dieser, die gegenüber der vierten trotz größerem Seitenformat eine Vermehrung des Umfanges von 401 auf 689 S. aufweist, wurde einer Neueinführung Rechnung getragen, die darin besteht, daß den gebrauchlichsten von der Firma Merck hergestellten Reagenzien ein Garantieschein beigegeben wird, auf dem die Höchstgrenzen der möglicherweise auftretenden Verunreinigungen angegeben sind. Diese Garantierung der Mindestreinheit setzte die Anwendung neuer, meist auf halbquantitativer Grundlage beruhender Methoden voraus, die in der Regel colorimetrischer oder nephelometrischer Art sind. Eine weitere Vermehrung des Inhaltes der Neuauflage wurde durch die Aufnahme neu hinzugekommener, darunter zahlreicher organischer Reagenzien verursacht, so daß den modernen Erfordernissen der analytischen Chemie weitgehend Rechnung getragen erscheint.

Wenn der Herausgeber im Vorwort zur 5. Auflage erwähnt, daß das „Prüfungsbuch" im Laufe seiner nunmehr 50jährigen Geschichte zu einem geschätzten Hilfsmittel chemischer Laboratorien geworden ist, kann dies nur vollauf bestätigt werden. Vor allem die analytischen Chemiker müssen der Firma Merck, die das Buch den Interessenten in großzügiger Weise zur Verfügung stellt, für die Herausgabe dieser neuen Auflage Dank abstatten.

F. Hecht-Wien.

Eugen Müller: **Neuere Anschauungen der organischen Chemie.** Mit 40 Abb. 391 S. Berlin: Julius Springer. 1940. RM 27,—; geb. RM 28,80.

Das Buch ist der erste Band einer Sammlung „Organische Chemie in Einzeldarstellungen", die von *Hellmut Bredereck* und *Eugen Müller* herausgegeben wird. Diese Sammlung soll, wie es im Vorwort heißt, „keine Vermehrung des an sich schon allzu großen chemischen Buch- und Zeitschriften-

wesens darstellen; sondern in vorausschauender Planung ist beabsichtigt, zusammenfassende Darstellungen der verschiedensten Gebiete der organischen Chemie zu sammeln, um einer weiteren Zersplitterung des deutschen chemischen Buchwesens vorzubeugen und anderseits das Auffinden des einschlägigen Schrifttums zu erleichtern".

Die neue Sammlung ist also sehr zu begrüßen. Denn wer sich der für einen Hochschullehrer selbstverständlichen Pflicht unterzieht, sich einen Überblick über die neueren Ergebnisse auf dem Gesamtgebiet der Chemie zu verschaffen, wird dies aus zeitlichen Gründen an Hand der Originalliteratur nur sehr unvollkommen erreichen können.

Das Schwergewicht des Buches von *Müller* liegt in den ausführlichen Erörterungen über die Anwendung der Elektronentheorie auf organisch-chemischem Gebiete. Man muß dem Verfasser dankbar sein, daß er sich der großen Mühe unterzogen hat, die Kenntnisnahme eines so wichtigen Gebietes, das vor allem in den angelsächsischen Ländern gepflegt wird, erleichtert zu haben. Die Vorstellungen der Physik sind in den letzten Jahrzehnten immer tiefer in das Gebiet der Chemie eingedrungen. Das ist auch eine völlig logische Entwicklung. Sie hat zu einer Vertiefung der Vorstellungen des Organikers über die Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoff geführt. Wenn die klassische Strukturlehre es ermöglicht hat, eine Systematik der Kohlenstoffverbindungen aufzubauen, so mußte sie versagen bei dem Bemühen, das Verhalten einer organischen Verbindung zu verstehen. Dies zu ermöglichen, bemüht sich seit Jahren mit steigendem Erfolg die Elektronentheorie. Es muß uns klar sein, daß ein volles Verständnis nur von Seiten der Quantenmechanik kommen kann. Der Organiker wird aber in manchen Fällen auch mit einer weniger abstrakten Darstellungsweise auskommen können. Sie wird ihm gewisse Vorhersagen erlauben, die aus der klassischen Strukturformel nicht ableitbar sind. Wesentlich wird es immer sein, daß man sich der Grenzen der neuen elektronentheoretischen Vorstellungen bewußt bleibt. Auch diese sind letzten Endes eine Zeichensprache, die zwar vervollkommnet und den tatsächlichen Verhältnissen angenähert werden, diese aber nicht unmittelbar in allen feinen Zügen wiedergeben kann.

Der Inhalt des Buches ist nach dem Bindungszustand des Kohlenstoffatoms gegliedert (einfache, doppelte und dreifache Atombindung). Es ist unmöglich, den reichen Inhalt des Werkes im einzelnen wiederzugeben, deshalb sei nur auf einige Einzelheiten eingegangen. Nach grundsätzlichen Betrachtungen über die einfache Atombindung auf Grund der quantenmechanischen Betrachtungsweise wird auf die Fragen, die bei C-Ketten und Ringen auftreten, eingegangen. Bei der optischen Aktivität finden wir ausführlichere Angaben über Atropisomerie; die Theorie der optischen Aktivität wird nur kurz behandelt. In eigenen Abschnitten finden die kryptoionische Betrachtungsweise organischer Reaktionen und die zur Erklärung des reaktiven Verhaltens verwendeten Begriffe des A-, E- und F-Effektes ihre Darstellung. Im allgemeinen folgt *Müller* der von *Eistert* in seinem Buch „Mesomerie und Tautomerie" gegebenen Nomenklatur und Schreibweise, die ja von der angelsächsischen abweicht. Bei der Kohlenstoff-Doppelbindung wird auf deren elektronische Deutung, den wichtigen Mesomeriebegriff und die Reaktionsweisen dieser Verbindungen eingegangen. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung ist Anlaß, der bei solchen Verbindungen auftretenden Mesomerie und der H-Brücken ausführlichere Erwähnung zu tun. Das gleiche geschieht bei der Theorie des aromatischen Bindungssystems und dessen reaktivem Verhalten. Einen breiten Raum nimmt das Kapitel

über freie Radikale ein, auf deren Gebiet sich der Autor ja durch eigene Arbeiten besondere Verdienste erworben hat. Zwei weitere Kapitel befassen sich mit der Behandlung der intramolekularen Änderungen der Struktur von dem in dem Buch eingehaltenen Standpunkt aus und mit den durch die neueren physikalischen Untersuchungen vertieften Erkenntnissen über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe.

Besonders hervorzuheben sind noch die ausführlichen und reichhaltigen Schrifttumshinweise, die den Text jedes Kapitels auf das wirkungsvollste unterstützen und es ermöglichen, einzelnen Fragen an Hand der Originalarbeiten gründlicher nachzugehen.

Ein ausführliches Namens- und Sachverzeichnis schließt den Band ab. Alles in allem kann das Buch dem für theoretische Fragen der organischen Chemie Interessierten empfohlen werden. Es vermittelt Kenntnisse und gibt Anregungen. *F. v. Wessely*-Wien.

M. Pflücke: **Periodica Chimica.** Verzeichnis der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften mit Standortsangaben. VII und 208 S. Berlin: Verlag Chemie. 1940. Geb. RM 15,—.

Der erste Teil dieses Verzeichnisses, der 178 Druckseiten umfaßt, bezieht sich auf annähernd 3000 deutsche, amerikanische, englische, französische, italienische usw. Zeitschriften, die in alphabetischer Reihe angeordnet sind, und zwar folgen jeweils auf den vollen Titel der Zeitschrift die internationale Druckabkürzung, wie sie in der Din-Vornorm und der Din-Norm 1502 festgelegt worden ist, hierauf ein nur für den internen Betrieb der Redaktion des Chemischen Zentralblattes bestimmtes Sigel, die Verlagsanschrift, besondere Bemerkungen, wie Titeländerungen usw., Besitzvermerke auf großdeutsche Bibliotheken (in Form von Nummern) und schließlich die wieder nur für den Redaktionsbetrieb und die Benutzer der Bibliothek der Deutschen Chemischen Gesellschaft gedachten Zeitschriftennummern. Bei Zeitschriften in estnischer, finnischer, japanischer, polnischer, tschechischer, türkischer und ungarischer Sprache ist, soweit vorhanden, der Übersetzungstitel beigefügt. Die internationale Druckabkürzung enthält in diesen Fällen sowohl den Titel in der Landessprache als auch den Übersetzungstitel in der nach den Regeln der Norm gekürzten Form. In einigen Fällen, die besonders erläutert werden, mußte — gleichwie im Chemischen Zentralblatt — von den Regeln der Din-Norm 1502 abgewichen werden. Am Schlusse des Zeitschriftenverzeichnisses folgen Angaben der nationalen Bibliographien, denen die im Chemischen Zentralblatt aufgeführten Buchtitel entnommen sind.

Weitere 23 Seiten des Werkes umfassen 234 russische, ukrainische, serbokroatische und bulgarische Zeitschriften mit einem Titel in kyrillischen Buchstaben, während die letzten beiden Seiten die Titel der russischen und serbokroatischen Zeitschriften bringen, die in deutscher, englischer, französischer usw. Sprache erscheinen. In dem oben erwähnten ersten Teil des Werkes, der nur die Übersetzungstitel der russischen und anderen Zeitschriften enthält, findet sich jeweils ein Hinweis auf die Seite und Nummer, unter denen die betreffende Zeitschrift in der russischen Liste zu finden ist. Auf den Titel in kyrillischen Buchstaben folgt stets eine nach einem phonetischen Prinzip vorgenommene Transkription des Titels in der betreffenden Landessprache und hierauf ein Übersetzungstitel. Daran schließt als Druckabkürzung der in kyrillischen Buchstaben angegebene, voll ausgeschriebene Titel und hierauf der nach der Norm gekürzte Übersetzungstitel. Diese Angaben werden in gleicher Weise wie bei dem Zeitschriftenverzeichnis des ersten Teiles durch

ein Sigel, die Verlagsanschrift, besondere Bemerkungen, Bibliotheksangaben und die für die Redaktion dienende Nummer der Zeitschrift ergänzt.

Die letzten 6 Seiten des Werkes bringen eine Aufstellung der Bibliotheken im großdeutschen Reich, auf die bei den einzelnen Zeitschriften stets mit Kennziffern hingewiesen ist.

Es erscheint fast überflüssig zu betonen, welches verdienstvolle Werk die Redaktion des Chemischen Zentralblattes mit der Herausgabe der „Periodica Chimica" vollbracht hat. Die Schriftwalter der chemischen Fachblätter ebenso wie alle anderen mit literarischen Arbeiten beschäftigten Fachgenossen haben die Herausgabe dieses Werkes seit langem mit Spannung erwartet und sein nunmehriges Erscheinen besonders begrüßt; bietet es ihnen doch eine wertvolle Hilfe, die nicht leicht überschätzt werden kann. Besonders wertvoll ist die Einbeziehung vieler Zeitschriften der Grenzgebiete sowie der Medizin. Es darf wohl erwartet werden, daß nunmehr der Wunsch der Redaktion des Chemischen Zentralblattes — der zugleich der Wunsch aller chemischen Fachgenossen ist —, eine einheitliche Zitierweise im deutschen Schrifttum auf dem Gebiete der Chemie, womöglich aber der gesamten Naturwissenschaften zu erreichen, seine Erfüllung findet. *F. Hecht*-Wien.

Willi Rudolph: **Vitamin C und Ernährung.** Mit 1 Abb. und 37 Tabellen. VIII und 96 S. Stuttgart: F. Enke. 1939. RM 6,—; geb. RM 7,50.

Der Autor stellt sich die Aufgabe, die mannigfaltigen, weitverstreuten wissenschaftlichen Ergebnisse über das Vitamin C besonders im Hinblick auf die menschliche Ernährung zusammenzufassen und auch kritisch zu sichten.

Nach kurzen einführenden Kapiteln (Vitamine und Ernährung, Chemie des Vitamin C) wird zunächst der Bedarf des Menschen an Ascorbinsäure kritisch erörtert. Den weitaus größten Teil des Buches nimmt das Kapitel über das Vorkommen des Vitamin C in frischen und konservierten pflanzlichen und tierischen Nahrungsmitteln ein. Die Bedeutung quantitativer Angaben über den Vitamingehalt von Nahrungsmitteln ist heute voll erkannt; gehören sie doch zu den Grundlagen, auf denen eine moderne Ernährungslehre aufbauen muß. Der Chemiker wird aus diesem Kapitel entnehmen, daß die Analytik des C-Vitamins noch nicht abgeschlossen ist. Sehr lehrreich ist für den Ernährungspraktiker das Kapitel: Vitamin C in der täglichen Nahrung. Unter anderem zeigt ein kurzer Auszug aus einem Küchenkalender einer chemischen Fabrik, daß bei einer notwendigen Gemeinschaftsernährung der Küchenleiter besonders im Kriege vor großen, verantwortlichen Aufgaben steht. In dem letzten Abschnitt wird kurz auf die heutige große Bedeutung des Vitamin C als Heilfaktor und seine Indikationen bei verschiedenen Krankheiten hingewiesen. Das Buch wird durch ein dem Umfang entsprechendes Schrifttumverzeichnis (167 Angaben neueren und neuesten Datums) und das Sachverzeichnis abgeschlossen.

Das am Anfang erwähnte Ziel des Buches ist erreicht worden; jeder Fachkreis, der mit Fragen, die mit dem Vitamin C zusammenhängen, befaßt ist (Chemiker, Biologen und Mediziner) und auch der naturwissenschaftlich interessierte Laie wird aus seiner Lektüre bedeutenden Nutzen ziehen können. *F. v. Wessely*-Wien.

W. Stepp, J. Kühnau und *H. Schroeder:* **Die Vitamine und ihre klinische Anwendung.** Ein kurzer Leitfaden. Vierte, umgearbeitete und erweiterte Auflage. XII und 283 S. Stuttgart: F. Enke. 1939. RM 15,—; geb. RM 16,50.

Zu Beginn des Jahres 1936 erschien die erste Auflage des Buches, gegen Ende 1939 die vierte. Diese Tatsache bringt zur Genüge zum Ausdruck, welches Bedürfnis für dieses Werk vorliegt und in welch hohem Maß das von den besten Kennern des Gebietes geschriebene Buch die Erwartungen erfüllt.

Das gilt auch von der Neuauflage, die wieder dem neuesten Stand der Forschung angepaßt wurde. Das Schwergewicht der Behandlung der Vitamine liegt wie immer auf klinischem und physiologischem Gebiet. Die reine Chemie der Vitamine ist bewußt kurz gehalten. Für den Chemiker liegt der Wert des Buches vor allem in der wesentlich erleichterten Kenntnisnahme der auf medizinischem und physiologischem Gebiet liegenden Fragen. Er wird so auf die Probleme hingewiesen, an deren Lösung der Chemiker mitarbeiten muß und die heute vor allem bei den chemisch bekannten Vitaminen in der Erforschung ihres Wirkungsmechanismus liegen. *F. v. Wessely*-Wien.

H. Vogel: **Chemie und Technik der Vitamine.** Sammlung chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge, H. 45, herausgeg. von *R. Pummerer*. Mit 1 Abb. u. 24 Tabellen. VII und 271 S. Stuttgart: F. Enke. 1940. RM 20,60; geb. RM 22,20.

Das vorliegende Werk beschäftigt sich mit den technisch und auch laboratoriumsmäßig wertvollen synthetischen Darstellungs- und Gewinnungsverfahren und bedingt dadurch eine Begrenzung des Leserkreises. Vom Standpunkte des Biologen dürfte das Buch mit seinem Inhalt zwar eine notwendige Ergänzung seiner Kenntnisse in bestimmter Richtung bedeuten, jedoch keine weiteren Vorteile bieten, da — trotz der Beigabe ausreichender Literaturhinweise — streng wissenschaftliche Diskussionen vollkommen fehlen, wenn auch die Sachlichkeit nichts zu wünschen übrig läßt. Anderseits muß aber angeführt werden, daß in biochemischen Industrielaboratorien tätige Chemiker und Biologen aus der Darstellung wertvollen Nutzen ziehen können, da die klare Gliederung des Inhaltes eine gute und rasche Orientierung ermöglicht. Im Hinblick auf die modernen Ernährungsfragen kann man das Werk insofern gutheißen, als es eine wertvolle Unterstützung beim praktischen Arbeiten ist. *E. Baroni*-Wien.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Herausgegeben von *Jean D'Ans*. Berlin: Julius Springer.

Die bedeutenden Fortschritte, die auf dem Gebiete der chemisch-technischen Untersuchungsmethoden in den letzten Jahren erzielt worden sind, haben eine Ergänzung des bekannten „Lunge-Berl" erforderlich gemacht, für die der Herausgeber eine Reihe erfahrener Autoren gewonnen hat. Das Ergänzungswerk liegt nunmehr in drei Bänden abgeschlossen vor. Es wurden u. a. mehrere Abschnitte über solche Untersuchungsmethoden eingefügt, die im Hauptwerk noch nicht behandelt worden sind, die jedoch in der Zwischenzeit wachsende Bedeutung erlangt haben. Die notwendigen Ergänzungen erreichten zum Teil einen ziemlich großen Umfang, auch waren einige Umstellungen erforderlich: So wurde in den ersten Band des Ergänzungswerkes die Beschreibung sämtlicher allgemein-analytischer Arbeitsmethoden verlegt.

1. Teil: Allgemeine Untersuchungsmethoden. Mit 190 Abb. X und 424 S. 1939. Geb. RM 39,—.

Die Verfasser der einzelnen Teilabschnitte dieses Bandes sind: *K. R. Andreß, A. A. Benedetti-Pichler, R. Berg, M. Haitinger, G. Hesse, J. Hey-*

rovský, H. Lieb, F. Löwe, H. Mann, W. Meidinger, G. Rienäcker, H. Siebert, K. Wagenmann, A. Winkel, K. Wüst. Nach kurzen Bemerkungen über die Bemusterung von Erzen, Metallen, Zwischenprodukten und Rückständen sowie über das Wägen (*K. Wagenmann*) berichtet der bekannte Entdecker der Reagenzien 8-Oxychinolin und Thionalid, *R. Berg*, über qualitative Analyse anorganischer Verbindungen. Weitere Abschnitte aus der Feder anderer Autoren behandeln Maßanalyse, elektroanalytische Bestimmungsmethoden, elektrometrische Maßanalyse. Die Bearbeitung neu aufgenommener Untersuchungsmethoden (Polarographie, Chromatographie, Fluorescenzanalyse) wurde berufensten Fachleuten übertragen, und zwar zeichnen als Verfasser: für die Polarographie *J. Heyrovský*, für die chromatographische Adsorptionsanalyse *G. Hesse*, für die Fluorescenzanalyse *M. Haitinger*. Die übrigen Kapitel des Buches beinhalten metallographische Untersuchungen, Gasanalyse, kolloidchemische Untersuchungsmethoden, mikrochemische Analyse, Temperaturmessung, optische Messungen und photographische Schichten. Jedes einzelne Kapitel bringt am Schluß ein ausführliches Literaturverzeichnis — was ebenso auch bei den beiden anderen Teilen (2 und 3) der Fall ist —, das nach den Autorennamen alphabetisch angeordnet ist. Für die Leser dieser Zeitschrift mag besonders der Abschnitt über mikrochemische Analyse hervorgehoben werden, der in *A. A. Benedetti-Pichler* und *H. Lieb* berufenste Bearbeiter gefunden hat und in der Tat einen ausgezeichneten Überblick über die in den letzten Jahren auf diesem Gebiet erzielten Fortschritte gewährt.

2. Teil. Untersuchungsmethoden der allgemeinen und anorganisch-chemischen Technologie und der Metallurgie. Mit 114 Abb. XXI und 879 S. 1939. Geb. RM 84,—.

Als Autoren dieses Bandes zeichnen: *J. D'Ans, G. Darius, A. Dietzel, H. Fischer, R. Grün, W. Heimsoeth, Fr. Heinrich, Fr. Kurz, W. Liesegang, A. Orlicek, Fr. Petzold, P. Sander, F. Scheffer, L. Schmitt, F. Schuster, G. Siebel, Fr. Specht, A. Splittgerber, U. Stolzenburg, R. Strohecker, H. Toussaint, K. Wagenmann, R. Walcher, B. Wandrowsky, D. Witt, G. Wittmann, W. Wöhlbier, C. Zerbe.* Daß dieser Band einen besonders großen Umfang angenommen hat, ist angesichts der Bedeutung der darin behandelten Teilgebiete und der auf diesen gewonnenen neuen Erkenntnisse und Fortschritte begreiflich. Einzelne Nachträge nehmen einen recht beträchtlichen Raum ein. Den geringsten Zuwachs haben die Abschnitte, die der anorganisch-chemischen Technologie gewidmet sind, erfahren. Im einzelnen behandelt der Band folgende Teilgebiete: feste und flüssige Brennstoffe, flüssige Kraftstoffe, Mineralöle und verwandte Produkte, Gasfabrikation, Cyanverbindungen, Steinkohlen- und Braunkohlenteer, Calciumcarbid und Acetylen, verflüssigte und komprimierte Gase, Luft, physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden für die Kesselspeisewasserpflege, Trink- und Brauchwasser, Abwässer, Bodenuntersuchung, Futtermitteluntersuchung, Fabrikation der Schwefelsäure und der schwefligen Säure, Sulfat und Salzsäure, Fabrikation der Salpetersäure sowie der Soda, die Industrie des Chlors, Kalisalze, Phosphorsäure und phosphorsaure Salze, Handelsdungemittel, Bariumverbindungen, Tonerdepräparate, anorganische Farbstoffe, Glas-, keramische und Emailfarbkörper, Mörtelbindemittel, Keramik, Glas, Email und Emaillierung. Daran schließen nicht weniger als 20 Kapitel, die die Metalle behandeln und für den Analytiker, teilweise auch für den Mikroanalytiker, von allergrößtem Interesse sind, zumal die einschlägige Literatur bis in die jüngste Zeit mit ver-

arbeitet ist. Es liegt in der Natur der Sache, daß die Untersuchungsmethoden der Metalle gegenüber dem Hauptwerk eine ganz besondere Berücksichtigung erfahren haben, da deren Verwendung als Bau- oder Werkstoffe gewaltig gestiegen ist. Auch dieser zweite Band des Werkes zeichnet sich durch die glückliche Wahl der Autoren und die dadurch bedingte sachkundige Bearbeitung der einzelnen Abschnitte aus.

3. Teil: Untersuchungsmethoden der organisch-chemischen Technologie. Mit 198 Abb. XXII und 972 S. 1940. Geb. RM 96,—.

Dieser dritte Band schließt das in anerkennenswert rascher Folge erschienene Ergänzungswerk ab. Diese schnelle Vollendung muß als besonderes Verdienst des Herausgebers betrachtet werden, da es ihm gelungen ist, in erfolgreicher Weise die umfangreiche Organisation durch- und zu Ende zu führen, die für die rechtzeitige Erlangung der Beiträge der zahlreichen Verfasser — von denen einige fast im letzten Augenblick für andere, die verhindert waren, eingesprungen sind — unumgänglich notwendig war. Auch dem Verlag ist für das prompte Erscheinen und die ausgezeichnete Ausstattung der Teilbände Anerkennung zu zollen.

Als Autoren des dritten Bandes sind zu nennen: *A. Berthmann, F. Burgstaller, G. Dorfmüller, W. Esch, S. Funke, J. Großfeld, H. v. Haasy, W. Halden, G. Hamann, E. van Hulle, G. Jayme, H. P. Kaufmann, R. Korn, A. Küntzel, H. Leonhardt, H. Mendrzyk, E. Messmer, Ph. Naoúm, P. Rabe, S. Reissinger, E. Ristenpart, E. Sauer, H. Sommer, H. Thomas, W. Toeldte, W. Weltzien, K. Windeck-Schulze, R. Wurzschmitt.* Auch dieser Band weist einen großen Umfang auf. Sein Inhalt gliedert sich in folgende Kapitel: Zuckerfabrikation, Spiritus, Branntweine und Liköre, Wein, Essig, Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure, Explosivstoffe und Zündwaren, Zellstoff- und Papierfabrikation, Papier, mechanisch-technologische Prüfung von Gespinstfasern und Textilien, Kunstfasern, Appreturmittel, Leime und Gelatine, Gerbstoffe und Leder, Kautschuk und Gummiwaren, mechanisch-technologische Prüfung von Gummi, Kunststoffe, Untersuchung der Lacke und Anstrichfarben, Fette, Wachse und daraus erzeugte Produkte, Lipoide, Wasch- und Reinigungsmittel, ätherische Öle, organische Farbstoffe, Tinte, chemische Präparate. Es ist selbstverständlich, daß einige dieser Abschnitte gegenüber dem Hauptwerk eine durchgreifende Umarbeitung und Ergänzung erfahren mußten. Allgemein bekannt sind die gewaltigen Fortschritte der letzten Jahre auf dem Gebiete der organischen Werkstoffe und Faserstoffe. Da bei diesen nicht bloß die chemischen Untersuchungsmethoden, sondern auch die Haltbarkeit und mechanische Widerstandsfähigkeit besondere Berücksichtigung finden müssen, war in dem vorliegenden Band auch die Behandlung der physikalischen und mechanischen Untersuchungsverfahren, insbesondere in den Kapiteln „Papier", „Gespinstfasern und Textilien", „Kunststoffe", „Kautschuk und Gummiwaren", unvermeidlich. Auch einige andere Teilgebiete (Anstrichmittel, Wasch- und Reinigungsmittel) erfuhren eine besondere Anpassung ihrer Bearbeitungsweise an die neuzeitliche Entwicklung. Ein eigener neuer Abschnitt hat die Lipoide zum Gegenstand. Den Schluß des Bandes bildet ein Gesamtverzeichnis zu den Bänden I bis V des Hauptwerkes sowie zu den Teilen I bis III des Ergänzungswerkes, das nicht weniger als 204 S. beansprucht, und um dessen Abfassung sich *Hilde Erdmann* verdient gemacht hat.

Zusammenfassend ist zu betonen, daß mit diesem Ergänzungswerk die „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden" wieder voll auf die Höhe des Fortschrittes gebracht worden sind und auch für sich allein ein ausge-

zeichnetes Werk darstellen, in dem nicht nur solche Chemiker, die mit derartigen Untersuchungen beschäftigt sind, sondern darüber hinaus *jeder* Chemiker eine Fülle von Belehrung finden wird, wenn er sein Wissen über sein engeres Arbeitsgebiet hinaus vermehren will. Das Werk ist ohne Zweifel für jede chemische Bücherei unentbehrlich. *F. Hecht*-Wien.

Gmelins **Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie.

Systemnummer 38: Thallium. Lieferung 2. Mit 21 Abb. 152 S. 1940. RM 25,—.

Das vorliegende Heft enthält die Beschreibung der Legierungen des Thalliums sowie seiner Verbindungen mit den Edelgasen, dem Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und den Halogenen.

Systemnummer 68: Platin. Teil A. Lieferung 2. Mit 1 Abb. 166 S. 1939. RM 26,—.

Diese Lieferung setzt die in der ersten Lieferung begonnene Beschreibung der irdischen Vorkommen und Lagerstätten fort, von denen diejenigen in Japan, China, Mandschukuo, Amerika, Afrika, Australien und Ozeanien besprochen werden. Einen besonders breiten Raum nehmen dabei die südafrikanischen Lagerstätten ein, denen nicht weniger als 69 Seiten gewidmet sind. Nach den Lagerstätten wird zunächst kurz das Vorkommen im Wasser und in den Organismen erwähnt, worauf die Mineralien, die Platin enthalten, beschrieben werden. Den Schluß bildet eine 9 Seiten einnehmende Wirtschaftsstatistik.

Systemnummer 68: Platin. Teil A. Lieferung 4. 102 S. 1940. RM 17,—.

Diese Lieferung hat den Nachweis und die Bestimmung der Platinmetalle zum Gegenstand. Auf eine Übersicht über die spezifischen und selektiven Reaktionen der Platinmetalle folgen zunächst die Nachweismethoden für Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin und der Nachweis der Platinmetalle im Gang der qualitativen Analyse. Daran schließt ein Abschnitt, der die Bestimmungsmethoden der Platinmetalle enthält, und zwar werden zuerst die Einzelbestimmungen behandelt, wobei auch mikroanalytische Verfahren Erwähnung finden, worauf die Trennung der Platinmetalle voneinander und von verschiedenen Elementen besprochen wird. Den Abschluß bilden spezielle Untersuchungsmethoden (Reinheitsbestimmung, Bestimmung der Platinmetalle in Legierungen und verschiedenen Materialien, Analysenmethoden für Platinerze).

Systemnummer 68: Platin. Teil B. Lieferung 2. Mit 4 Abb. 108 S. 1939. RM 17,—.

Diese Lieferung setzt die im Heft 1 begonnene Beschreibung der physikalischen Eigenschaften des Elements Platin durch Besprechung der optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften fort.

Systemnummer 68: Platin. Teil B. Lieferung 3. Mit 48 Abb. 82 S. 1939. RM 14,—.

Das Heft bringt in ausführlichster Darstellung Angaben über das elektrochemische Verhalten des Metalles Platin, und zwar werden die Überspannungserscheinungen besprochen.

Systemnummer 68: Platin. Teil C. Lieferung 2. Mit 3 Abb. 120 S. 1940. RM 19,—.

Während die Lieferung 1 die Verbindungen des Platins mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, den Halogenen, Schwefel, Selen, Tellur, Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut zum Inhalt hatte, werden im vorliegenden Heft seine Verbindungen mit den Alkalimetallen, dem Ammonium, Hydrazonium, Hydroxylammonium und einer Reihe organischer Basen besprochen.

Systemnummer 68: Platin. Teil C. Lieferung 3. Mit 1 Abb. 92 S. 1940. RM 16,—.

Dieses Heft behandelt weitere Verbindungen des Platins, und zwar diejenigen mit den Erdalkalimetallen, Zink, Cadmium, Quecksilber, Aluminium, Gallium, Thallium, den seltenen Erden, Titan, Zirkonium, Thorium, Germanium, Zinn, Blei, Vanadin, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Silber, Gold sowie mit den anderen Platinmetallen.

Systemnummer 59: Eisen. Teil F II. Lieferung 2. Mit 12 Abb. 224 S. 1939. RM 36,—.

Von dem Teil Eisen F, der die Nachweis- und Bestimmungsmethoden von Fremdelementen in Eisen und Stahl zum Gegenstand hat, ist die Abteilung II den eigentlichen Legierungselementen, den sonstigen Elementen, den Sonderverfahren und Normen gewidmet. Es handelt sich also beim Teil Eisen F sozusagen um eine analytische Monographie des Eisens, die naturgemäß für den Analytiker von allergrößtem Interesse ist.

Das vorliegende Heft behandelt die Nachweis- und Bestimmungsmethoden von Titan, Aluminium, Cer, Thorium, Nickel, Kobalt, ferner die Bestimmung von mehr als 30 Elementen, und zwar von je mehreren in jeweils einer Einwaage. Es schließen sich Kapitel über chromatographische Analyse sowie über polarographische Bestimmung einzelner Elemente in Eisen und Stahl an. Nach einer Beschreibung der spektralanalytischen Verfahren, der Schleiffunkenprobe sowie weiterer physikalischer Methoden folgt ein Abschnitt, der die in der neuesten Fassung vorliegenden Normen für die Bestimmung von Fremdelementen in Eisen und Stahl in alphabetischer Reihung nach Ländern stichwortartig behandelt. Ein näheres Eingehen auf Einzelheiten ist wegen des ungeheuren Materials im Rahmen des *Gmelin*schen Handbuches begreiflicherweise nicht möglich, so daß in jedem Fall auf die betreffende Normvorschrift selbst verwiesen werden muß. Lediglich die Normen der USA. werden ausführlicher besprochen, da sie offensichtlich bei der Normenfassung anderer Länder beispielgebend gewirkt haben.

Systemnummer 59: Eisen. Teil C. Lieferung 2. Mit 208 Einzelfiguren und 20 photographischen Abb. (auf 8 S.). 288 S. 1939. RM 44,—.

Der Teil Eisen C hat die Prüfverfahren und die mechanisch-technologischen Eigenschaften der Kohlenstoffstähle sowie der legierten Stähle zum Gegenstand. Das vorliegende Heft ist der Prüfung der „Kerbschlagzähigkeit" gewidmet und bringt in monographischer Darstellung eine umfassende Übersicht über Begriff, physikalische Grundlagen, Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit u. a. Es ist daher in erster Linie für den Technologen von Bedeutung. Vor allem jedoch soll die Behandlung dieser Prüfverfahren in einem eigenen

Sonderteil des Handbuches es ermöglichen, bei der späteren Besprechung der mechanisch-technologischen Eigenschaften des Eisens, Stahls und anderer technologisch wichtiger Metalle im Rahmen des Handbuches auf diese eingehende Darstellung Beziehung zu nehmen und oftmalige Wiederholungen zu vermeiden.

Probeband. 1939. 32 S.

Die Redaktion des „Gmelin" versendet an die Interessenten einen Probeband, der in geschickter Auswahl Auszüge aus den einzelnen Bänden enthält, so daß jedermann sich ein recht eingehendes Bild über den Aufbau und die Darstellungsweise des Handbuches zu machen vermag. Dazwischen eingestreut sind der Einteilungsplan des gesamten Werkes, ein Verzeichnis der bisher erschienenen Teile (samt Preisen) sowie die Wiedergaben zahlreicher Besprechungen. Der Probeband dürfte sicherlich geeignet sein, dem Standardwerk des „Gmelin" neue Freunde zu werben. Es bereitet in der Tat Mühe — und scheint auch fast überflüssig —, dem vielen Lob, das dem „Gmelin" schon von so berufenen Seiten gespendet worden ist, noch ein weiteres hinzuzufügen. Jedes neu erscheinende Heft erweckt in dem Benutzer immer wieder aufrichtigste Bewunderung für die gigantische und einmalige mühevolle Arbeit, die von Redaktion und Bearbeitern dieses Werkes stets von neuem zum Nutzen aller anorganischen Chemiker aufgewendet wird.

F. Hecht-Wien.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von *R. Fresenius* und *G. Jander*. Berlin: Julius Springer. 1940. III. Teil: Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. — Bd. Ia: Elemente der ersten Hauptgruppe (einschließlich Ammonium). Mit 31 Abb. XV und 404 S. RM 51,—; geb. RM 54,—. — Bd. IIa: Elemente der zweiten Hauptgruppe. Mit 13 Abb. XI und 446 S. RM 57,—; geb. RM 60,—.

Das neue „Handbuch der analytischen Chemie", von dem bis jetzt die beiden oben angeführten Bände vorliegen, stellt ein Unternehmen dar, das einem längst bestehenden dringenden Bedürfnis der analytischen Chemiker entspricht. Während fast jedes Teilgebiet der Naturwissenschaften schon über ein besonderes Handbuch verfügt, in dem der bisherige Bestand unseres Wissens übersichtlich gesammelt und mit verständnisvoller Kritik dargestellt erscheint, ermangelte bisnun die analytische Chemie eines solchen Hilfsmittels, denn der „Rüdisüle" konnte dieses Bedürfnis nicht befriedigen. Um so dankenswerter ist es, daß sich die beiden Herausgeber und der Verlag Julius Springer in Berlin der gewaltigen Mühe, ein solches Werk zu schaffen, unterziehen. Der Plan, nach dem das Handbuch aufgebaut werden soll, sieht folgende Teile vor: Teil I: Allgemeine Methodik; Teil II: Qualitative Analyse; Teil III: Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden; Teil IV: Besondere Verfahren. Jeder Teil wird je nach dem erforderlichen Umfang der darin bearbeiteten Gebiete mehrere oder eine größere Anzahl von Einzelbänden umfassen.

Beim Studium der beiden ersten vorliegenden Bände gelangt man zur Einsicht, daß an dem Gelingen des großen Planes nicht gezweifelt werden kann. Die Darstellung zeichnet sich in der Tat durch eine so außerordentliche Gründlichkeit, Übersichtlichkeit und kritische Bearbeitung aus, wie dies nur je gewünscht werden kann. Diese beiden Bände, die zum Teil III gehören, umfassen die Elemente der ersten Hauptgruppe des periodischen Systems Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium einschließlich Ammonium

sowie die Elemente der zweiten Hauptgruppe Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium (samt dessen Isotopen). Im Bd. Ia kommen folgende Autoren zu Worte: *E. Brennecke*, *F. Busch*, *L. Fresenius* †, *R. Fresenius*; die Verfasser des Bd. IIa sind: *F. Busch*, *O. Erbacher*, *K. Lang*, *A. Schleicher*, *G. Siebel*, *F. Strassmann*, *M. Strassmann-Heckter*, *K. E. Stumpf*, *C. Tanne*, *B. Wandrowsky*. Die Darstellung erfolgt im großen und ganzen jeweils nach folgendem Ordnungsprinzip: Zuerst werden nach Schlagworten die verschiedenen Bestimmungsmöglichkeiten aufgezählt, hierauf wird kurz die Eignung der wichtigsten Verfahren für verschiedene Zwecke besprochen, worauf die Auflösung des Untersuchungsmaterials angegeben wird. An diese kurzen Vorbemerkungen schließt zunächst die genaue Beschreibung der einzelnen Bestimmungsmethoden, soweit sie sich auf eine Verbindungsform des betreffenden Elements gründen; am Schlusse jedes dieser Abschnitte ist immer die zugehörige Literatur angegeben. Bei den einzelnen Bestimmungsformen bildet stets die gewichtsanalytische Arbeitsweise den Anfang des dieser Bestimmungsform gewidmeten Abschnittes, daran schließen die maßanalytischen, colorimetrischen, nephelometrischen und sonstigen (z. B. gasvolumetrischen) Verfahren. Es folgen dann die Verfahren der Elektroanalyse, gegebenenfalls der Polarographie, hierauf die rein physikalischen Arbeitsweisen, wie Spektralanalyse und Röntgenspektralanalyse. Wo mikroanalytische Methoden bekannt sind, werden auch diese beschrieben. An die Einzelbestimmungen reihen sich die Verfahren zur Trennung der Elemente der betreffenden Hauptgruppe untereinander und von Elementen anderer Gruppen, gegebenenfalls (bei den Erdalkalimetallen) auch die Bestimmung in Mineralen und Legierungen. Bei den Magnesiumlegierungen beispielsweise werden auch die Bestimmungsverfahren der übrigen darin vorkommenden Elemente behandelt, selbstverständlich eben nur vom Standpunkt der Vollanalyse einer solchen Legierung. Aus dem Bd. IIa mag das Kapitel, das dem Radium und seinen Isotopen gewidmet ist und eine Fülle äußerst interessanter Angaben bringt, hervorgehoben werden.

Man darf ohne weiteres sagen, daß der Benutzer des Handbuches in der Lage ist, die für den gegebenen Fall jeweils in Frage kommende Methode ohne Schwierigkeit auszuwählen, da die Vollständigkeit der Bearbeitung eine außerordentliche ist. Es ist indessen hier nicht der Platz, um über die obige kurze Beschreibung hinaus auf die „Feinstruktur" der bis ins kleinste durchdachten Anordnung und Darstellungsweise einzugehen. Fest steht jedoch, daß hier ein Standardwerk der analytischen Chemie im Aufbau begriffen und zum Teil bereits verwirklicht ist, das in der fremdsprachigen Literatur kein Gegenstück hat und einen hervorragenden Platz im deutschen chemischen Schrifttum einnehmen wird. *F. Hecht*-Wien.

G. E. F. Lundell und *J. I. Hoffman*: **Outlines of Methods of Chemical Analysis.** Mit 115 Tab. im Text. XI und 250 S. New York: J. Wiley and Sons, Inc., und London: Chapman and Hall, Ltd. 1938. Preis: 15,— sh.

Dieses von dem Chefchemiker des National Bureau of Standards *G. E. F. Lundell* und seinem Mitarbeiter am selben Institut *J. I. Hoffman* verfaßte Buch ist von einem neuartigen Standpunkt aus geschrieben. Es legt nur wenig Gewicht auf praktische Analysenvorschriften, vielmehr greift es überall die Zusammenhänge auf und bietet dadurch eine selten klare Übersicht über die in der analytischen Chemie benutzten Trennungsreaktionen. Die Verfasser sind mit Recht der Ansicht, daß eine große Anzahl von Einzelbestimmungsmethoden fast jedes Elements für den Fall bekannt ist, daß dieses

für sich allein in Lösung vorliegt, daß aber viel zu wenig analytisch-chemische Arbeiten sich mit der Auffindung wirksamer Trennungsmöglichkeiten befassen. Eben diese Möglichkeiten zeigt nun das Buch in wirklich bewundernswerter Weise jeweils für ein bestimmtes Reagens bzw. für eine bestimmte analytische Untergruppe von Elementen oder Ionen an Hand des periodischen Systems auf. Es werden gewichts-, aber auch maßanalytische Methoden, elektrolytische und spektralanalytische Verfahren behandelt. Kompliziertere Trennungsmethoden zusammengesetzter Stoffe werden in Tabellenform wiedergegeben. Den Schluß bildet ein wertvoller Abschnitt über Auswertung der Analysenergebnisse (einschließlich Anwendung der Fehlerrechnung) sowie eine Liste der vom National Bureau of Standards beziehbaren, genau analysierten Standardproben. Jeder einzelne Abschnitt des Buches gewährt in der Tat über sämtliche von der betreffenden Reaktion erfaßten Elemente einen vollendeten Überblick, der vor allem für den erfahrenen Analytiker von größtem Interesse ist. Das Buch der beiden amerikanischen Chemiker füllt in Wahrheit eine Lücke des analytisch-chemischen Schrifttums aus.

F. Hecht-Wien.

Physikalische Methoden der Analytischen Chemie. III. Teil. (Chromatographie, Verdampfungsanalyse, Spektroskopie, Konduktometrie, Photoelektrometrie, Polarographie, Potentiometrie.) Herausgegeben von *W. Böttger*. Bearbeitet von *W. Böttger, J. Goubeau, A. Henrici, J. Heyrovský, G. Jander, H. Mark, F. Müller, O. Pfundt, K. Šandera, G. Scheibe, G.-M. Schwab, H. Töpelmann, H. Vetter*. Mit 183 Abb. XX und 836 S. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939. RM 63,—; geb. RM 65,—.

Die neuzeitliche Entwicklung der analytischen Chemie, die in ständig verstärktem Maße die Anwendung physikalisch-chemischer und rein physikalischer Arbeitsmethoden bedingt, macht ein Buch wie das vorliegende zu einem elementaren Bedürfnis. Die Ausübung der analytischen Chemie ist heute ohne Zuhilfenahme der physikalischen Chemie nicht mehr denkbar, und zwar nicht nur hinsichtlich der praktischen Handhabung der einzelnen Methoden, sondern vor allem auch, was die theoretische Erkenntnis und Beherrschung der Reaktionen anbelangt, die den betreffenden Verfahren zugrunde gelegt werden. Haben schon die beiden früher erschienenen Bände des Gesamtwerkes dieser Aufgabe gedient, so gilt dies in fast noch höherem Maße für den vorliegenden dritten Band. Der rasche Fortschritt der einzelnen Teilgebiete hat u. a. die ergänzende Bearbeitung der schon im I. bzw. II. Teil enthaltenen Darstellungen der chemischen Spektralanalyse, der Analyse mit Röntgenstrahlen, der Leitfähigkeitstitration, der angewandten Konduktometrie sowie der Polarographie notwendig gemacht. Neu behandelt werden im III. Teil folgende Methoden: die Chromatographie (in der organischen sowohl als auch in der anorganischen Chemie), Schnellanalyse anorganischer Stoffe durch Verdampfen auf trockenem Wege, die *Raman*-Spektralanalyse, die photoelektrischen Methoden der Analyse und schließlich die potentiometrische Maßanalyse. Der letztere Beitrag, der den Herausgeber des Gesamtwerkes *W. Böttger* selbst zum Verfasser hat, nimmt allein fast 300 S. ein. Die weitgehende Entwicklung dieser Analysenverfahren und der Umstand, daß auf diesem Gebiete noch nicht überall die theoretischen Zusammenhänge wirklich klar erkannt und daher insbesondere für den Physiker und Physikochemiker durch Aufzeigung des Unsicheren Hinweise auf ein reichhaltiges Arbeitsfeld am Platze sind, rechtfertigen durchaus diesen scheinbar großen Umfang. In der Tat ist es dem Verfasser meisterhaft gelungen, dem Benutzer

des Buches einen ausgezeichneten Überblick über Gesichertes und Problematisches zu geben Die künftige Entwicklung der potentiometrischen Maßanalyse wird dieser grundlegenden und klärenden Darstellung manches zu verdanken haben.

Ein besonderer Vorzug des Werkes — neben verschiedenen anderen — sind die außerordentlich eingehenden und vollständigen Literaturverzeichnisse zu den einzelnen Teilgebieten, die für den Leser von größtem Werte sind. Druck und Abbildungen sind mustergültig. Jeder Analytiker, der diese Bezeichnung zu Recht beansprucht, wird die drei Bände des Gesamtwerkes in seiner Bücherei besitzen wollen und bei der Arbeit immer wieder benutzen. *W. Böttger* hat sich durch die Herausgabe dieses Werkes ein bleibendes Verdienst um die neuzeitliche analytische Chemie erworben, das ihm den besonderen Dank aller Jünger dieses — leider oft nicht zu Recht eingeschätzten — Teilgebietes unserer chemischen Wissenschaft eintragen wird.

F. Hecht-Wien.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Dr. *Friedrich Hecht*, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.